



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
PAULO
CAMPUS DIADEMA**



**PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DOS
LÍQUIDOS IÔNICOS POR MEIO DO MÉTODO UNIFAC**

Nathalia Del Rosso Barichello
Matheus Gonçalves Graça

**Diadema - SP
Novembro / 2019**

**Nathalia Del Rosso Barichello
Matheus Gonçalves Graça**

**PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DOS LÍQUIDOS
IÔNICOS POR MEIO DO MÉTODO UNIFAC**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como exigência parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, ao Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Yumi Akisawa Silva.

Diadema - SP
Novembro / 2019

Del Rosso Barichello, Nathalia.
Gonçalves Graça, Matheus.

Predição do Equilíbrio Líquido Vapor dos Líquidos
Iônicos por meio do método UNIFAC/ Nathalia Del Rosso
Barichello, Matheus Gonçalves Graça. -- Diadema, 2019.
Xx f.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação em
Engenharia Química) - Universidade Federal de São
Paulo, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e
Farmacêuticas , 2019.

Orientação: Prof^a. Dra. Luciana Yumi Akisawa Silva.

1. UNIFAC. 2. Equilíbrio Líquido Vapor. 3. Líquidos
Iônicos. I. Profa. Dra. Luciana Yumi Akisawa Silva.
II. Predição do Equilíbrio Líquido Vapor dos Líquidos
Iônicos por meio do método UNIFAC.

CDD 541.369

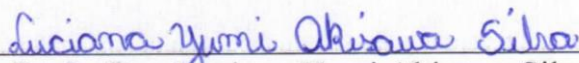
**MATHEUS GONÇALVES GRAÇA
NATHALIA DEL ROSSO BARICHELO**

**PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DOS
LÍQUIDOS IÔNICOS POR MEIO DO MÉTODO UNIFAC**

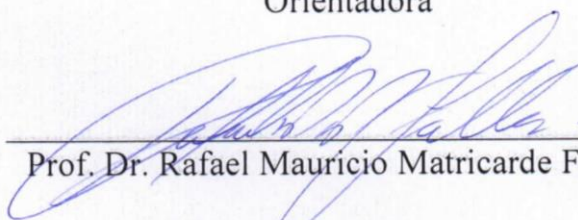
Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como exigência parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química, ao Instituto de
Ciências Ambientais, Químicas e
Farmacêuticas da Universidade Federal
de São Paulo – Campus Diadema.

Aprovado em: 22/11/2019

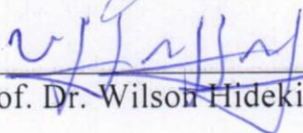
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Luciana Yumi Akisawa Silva
Orientadora



Prof. Dr. Rafael Mauricio Matricarde Falleiro



Prof. Dr. Wilson Hideki Hirota

Diadema (SP)
2019

DEDICATÓRIA

"A única relação entre a Química e a Música é que ambas dependem da criatividade de quem as estuda. Podemos dizer, então, que a teoria Química também é uma forma de arte." Dmitri Mendeleev. E foi através da curiosidade acerca de cada matéria que nos cerca que chegamos aqui hoje, no final de um curso tão rico em conhecimento quanto em prestígio. O caminho para o autoconhecimento pode ser, muitas vezes, árduo e cheio de obstáculos, nos fazendo duvidar da nossa capacidade física e intelectual. Por isso, em meio a tantos desafios que nos foram colocados nestes anos, dedicamos este trabalho a todos que nos prestaram ajuda nos momentos em que mais precisamos. Sozinhos somos nada, não chegamos tão longe, seja em conhecimento ou desenvolvimento pessoal, neste trabalho foi assim, um ajudando o outro nos momentos difíceis, nas horas de nervosismo e desespero e, diante de tudo que passamos, fora na compreensão e apoio mútuo que encontramos forças para concluir com êxito esses anos de estudos.

“E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.”

1 Coríntios 13:2

AGRADECIMENTOS

Nathalia:

“Agradeço, primeiramente, de todo o meu coração pela força que minha avó paterna me deu desde pequena para estudar e seguir meus objetivos. Um dos maiores orgulhos da minha vida foi ter sido criada por ela; Aos meus pais que me auxiliaram financeiramente na época de cursinho e com material para faculdade; Ao meu noivo que estendeu a mão e permaneceu ao meu lado nos anos mais difíceis da minha vida; Aos meus sogros, que são professores e motivos de admiração diária e de amor, empatia e carinho; Às minhas amigas Amanda, Andressa e Tamiê que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos; À Deus que sempre me colocou boas pessoas e dispostas a me ajudar neste caminho e ao meu filho, que hoje aos 27 anos da minha vida, descobri em meio a um turbilhão de acontecimentos que sempre há motivos para continuarmos vivos e nos mantermos fortes... A depressão levou embora anos preciosos da minha vida e embora eu ainda esteja em constante batalha com ela, eu posso dizer que consegui e cheguei até aqui. Um agradecimento mais que especial à Profa. Dra. Alessandra Pereira da Silva que não me fez desistir desse sonho, me encantou com sua didática, amor materno e altruísmo e me estendeu a mão no pior momento que enfrentei em minha vida; à Profa. Dra. Graziela Gallego Bianco que além de continuar me inspirando todos os dias, me ajudou com indicações de médicos e à Profa. Dra. Luciana Yumi Akisawa Silva na qual possuo imensa admiração, carinho e respeito por todos trabalhos, relatórios, ensinamentos e este TCC, que passamos juntas.”

Matheus:

“Aos meus pais, familiares e amigos que me apoiaram incondicionalmente durante o período da graduação.”

Agradecemos imensamente a todos os outros professores que contribuíram com os conhecimentos transmitidos ao longo da graduação e por nos incentivar a sermos cidadãos melhores, conscientes e preparados para enfrentarmos futuros obstáculos.

RESUMO

Os líquidos iônicos são solventes formados por cátions orgânicos e ânions inorgânicos ou orgânicos com ponto de fusão abaixo de 100 °C. Esses compostos são líquidos à temperatura ambiente, têm estabilidade térmica a altas temperaturas, possuem alta solubilidade para substâncias orgânicas polares, não-polares e inorgânicas, exibem propriedades interessantes de solvatação e de coordenação que dependem da natureza do cátion e/ou ânion. Além disso, os líquidos iônicos apresentam pressão de vapor negligenciável, e por isso são considerados “solventes verdes” e potenciais substitutos dos compostos orgânicos voláteis e podem ser utilizados como solventes em processos de separação como, a destilação extrativa, a extração líquido-líquido, a absorção, entre outros. No caso da destilação extrativa, os dados de equilíbrio líquido-vapor são muito importantes na seleção do solvente mais adequado. Como a determinação experimental de dados de equilíbrio de fases demanda tempo e dinheiro, o uso de métodos preditivos é uma alternativa viável para a seleção de solventes. Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho do método UNIFAC na predição do equilíbrio líquido-vapor para sistemas que contenham líquidos iônicos. Os resultados obtidos mostraram que o método UNIFAC é adequado para prever o equilíbrio líquido-vapor de sistemas miscíveis com líquidos iônicos. Para sistemas que apresentam miscibilidade parcial, o modelo UNIFAC não foi capaz de prever o comportamento do equilíbrio líquido-líquido-vapor.

Palavras chave: UNIFAC, Líquidos Iônicos, Equilíbrio Líquido-Vapor.

ABSTRACT

Ionic liquids are solvents formed by organic cations and inorganic or organic anions having a melting point below 100 °C. These compounds are liquid at room temperature, have thermal stability at high temperatures, have high solubility for polar, non-polar, inorganic and organic substances, exhibit interesting solvation and coordination properties depending on the nature of the cation and / or anion. In addition, ionic liquids exhibit negligible vapor pressure and are therefore considered "green solvents" and potential substitutes for volatile organic compounds and can be used as solvents in separation processes such as extractive distillation, liquid-liquid extraction, absorption, among others. In the case of extractive distillation, liquid-vapor equilibrium data are very important in selecting the most suitable solvent. Since the experimental determination of phase equilibrium data requires time and money, the use of predictive methods is a viable alternative for solvent selection. This work aims to evaluate the performance of the UNIFAC method for ionic liquids in the prediction of liquid-vapor equilibrium for systems containing these compounds. The obtained results showed that the UNIFAC method is adequate to predict the liquid-vapor equilibrium of ionic miscible systems. For systems with partial miscibility, the UNIFAC model was unable to predict the liquid-liquid-vapor equilibrium behavior.

Keywords: UNIFAC, Ionic Liquids, Vapor-Liquid Equilibrium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Cátions comumente utilizados nos líquidos iônicos.....	20
Figura 2: Ânions utilizados nos Líquidos Iônicos.....	20
Figura 3: Miscibilidade dos ânions em água.....	22
Figura 4: Janela eletroquímica para alguns líquidos iônicos	22
Figura 5: Ponto de fusão de alguns cloretos	23
Figura 6: A ideia da contribuição por grupos.....	28
Figura 7: Printscreen da função “unifac” do Software XSEOS utilizada nos cálculos do sistema 1	35
Figura 8: Printscreen dos dados experimentais e dados calculados pela função ‘unifac’ para o sistema 1	35
Figura 9: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 1.....	36
Figura 10: Printscreen da tabela utilizada para o cálculo do desvio médio quadrático	37
Figura 11: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 3.....	39
Figura 12: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 4.....	39
Figura 13: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 5.....	40
Figura 14: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 7.....	41
Figura 15: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 13.....	42
Figura 16: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 30.....	42
Figura 17: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 14.....	44
Figura 18: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 18.....	45
Figura 19: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 21.....	45
Figura 20: Gráfico da pressão calculada versus pressão experimental dos 31 sistemas	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Basiônicos fabricados pela BASF	21
Tabela 2: Ponto de fusão (mp) do cloreto de alumínio	23
Tabela 3: Sistema solvente mais líquido iônico, em condições isotérmicas	33
Tabela 4: Desvio médio quadrático para solventes totalmente solúveis em líquidos iônicos	40
Tabela 5: Desvio médio quadrático para solventes parcialmente solúveis em líquidos iônicos	43
Tabela 6: Desvio médio quadrático para solventes parcialmente miscíveis em líquidos iônicos com frações molares do solvente no ELLV	46
Tabela 7: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 1	57
Tabela 8: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 2	57
Tabela 9: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 3	58
Tabela 10: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 4	59
Tabela 11: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 5	59
Tabela 12: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 6	60
Tabela 13: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 7	60
Tabela 14: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 8	61
Tabela 15: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 9	61
Tabela 16: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 10	61
Tabela 17: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 11	62
Tabela 18: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 12	62
Tabela 19: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 13	62
Tabela 20: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 14	63
Tabela 21: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 15	63
Tabela 22: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 16	63
Tabela 23: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 17	63
Tabela 24: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 18	64
Tabela 25: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 19	65
Tabela 26: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 20	66
Tabela 27: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 21	67
Tabela 28: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 22	68
Tabela 29: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 23	68

Tabela 30: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 24	69
Tabela 31: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 25	69
Tabela 32: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 26	69
Tabela 33: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 27	69
Tabela 34: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 28	70
Tabela 35: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 29	70
Tabela 36: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor sistema 30	70
Tabela 37: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 31	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LI	Líquidos Iônicos
ELV	Equilíbrio Líquido Vapor
UNQUAC	Universal Quasichemical Model
UNIFAC	UNQUAC Functional Group Activity Coefficient
VOC	Volatile Organic Compounds
[IM]⁺	Imidazólio
[PY]⁺	Piridínio
[PYR]⁺	Pirrolidínicos
[BTI]⁻	Bis(trifluorometilsulfonil)imida
[OTF]⁻	Trifluormetanosulfonado
[BF₄]⁻	Tetrafluorborato
NRTL	Non-Random Two Liquid Model
COSMO-RS	Conductor like Screening Model for Real Solvents
QSPR	Quantitative Structure–Activity Relationship
XSEOS	Excess Gibbs Free Energy Models and Equations of State

LISTA DE SÍMBOLOS

P	Pressão
T	Temperatura
f_i	Fugacidade do componente i na mistura
μ_i	Potencial químico
ϕ_i^V	Coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida
γ_i	Coeficiente de atividade do componente i na fase líquida
f_i^0	Fugacidade do componente i no estado padrão
P_i^{sat}	Pressão de saturação do componente i
ϕ_i^{sat}	Coeficiente de fugacidade do componente i na P_i^{sat}
V_i^L	Volume molar do componente i
R	Constante universal dos gases
G^{ex}	Energia livre de Gibbs de excesso
γ_i^C	Contribuição combinatorial
γ_i^R	Contribuição residual
r_i	Parâmetro relacionado ao volume do componente i
q_i	Parâmetro relacionado a área superficial do componente i
$\nu_k^{(i)}$	Número de grupos do tipo k na molécula i
Γ_k	Coeficiente de atividade do grupo residual
$\Gamma_k^{(i)}$	Coeficiente de atividade do grupo k
θ_m	Fração de área do grupo m

X_m	Fração molar do grupo m
U_{mn}	Medida da energia de interação entre os grupos m e n
a_{mn}	Parâmetro de interação entre os subgrupos m e n
$rmsd\ P$	Desvio médio quadrático na pressão
P_{cal}	Pressão calculada
P_{exp}	Pressão experimental

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 LÍQUIDOS IÔNICOS (LI)	19
3.2 APLICAÇÕES E PROPRIEDADES FÍSICAS DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	20
3.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV)	23
3.4 MODELOS DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE	26
3.5 MÉTODO UNIFAC	27
3.6 UNIFAC PARA LÍQUIDOS IÔNICOS	31
4. METODOLOGIA	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
6. CONCLUSÃO E SUGESTÃO	48
6.1 CONCLUSÃO	48
6.2 SUGESTÕES	48
7. REFERÊNCIAS	49

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, muito se fala sobre a evolução e aprimoramento de processos e produtos químicos que possam agredir menos a natureza e que forneçam para as grandes indústrias, tecnologias benignas ao meio ambiente. Inúmeros pesquisadores têm trabalhado constantemente no desenvolvimento de técnicas que minimizem o impacto ambiental de uma atividade industrial, e também que minimizem o uso e a geração de substâncias perigosas como, por exemplo, resíduos tóxicos no final de processos químicos. Com isso, grandes indústrias e até mesmo pequenos laboratórios químicos, vêm buscando se adequar aos princípios da “*green chemistry*” ou química verde. Química verde pode ser definida como o projeto, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. Alguns exemplos podem ser citados: desenvolvimento de catalisadores; eliminação ou substituição de solventes; uso de matérias-primas renováveis; substituição de produtos tóxicos por outros ambientalmente aceitáveis. Este conceito, que pode também ser atribuído à tecnologia limpa, já é relativamente comum em aplicações industriais, especialmente em países com indústria química bastante desenvolvida e que apresentam controle rigoroso na emissão de poluentes e vem, gradativamente, sendo incorporado ao meio acadêmico, no ensino e pesquisa (LENARDÃO *et al.*, 2003).

Via de regra todo solvente é uma substância altamente volátil, isto é, que se evapora facilmente, daí é que pode ser inalada (introduzida no organismo através da aspiração, pelo nariz ou boca). Segundo Allen e Shonnard (2002), há uma estimativa de que aproximadamente 20 milhões de toneladas de compostos orgânicos voláteis (VOCs – “volatile organic compounds”) são descartados na atmosfera a cada ano como resultado de processos de operações industriais.

Solventes comuns compreendem 2/3 de todas as emissões industriais e 1/3 de todas as emissões de VOCs em todo os EUA. Estas emissões foram ligadas a uma ampla gama de efeitos negativos, incluindo a mudança climática global, qualidade do ar urbano e doença humana. Concomitante a estes acontecimentos, surgiu-se nos últimos anos uma nova classe de compostos químicos que podem se tornar um aliado fundamental para nos ajudar a enfrentar os desafios de um processamento químico eficiente e ambientalmente benigno. Eles possuem o potencial de revolucionar a maneira como são utilizados os solventes. Eles agem como bons solventes orgânicos,

dissolvendo ambas espécies polares e não polares e possuem um desempenho muito melhor do que os solventes comumente usados. Tais compostos são chamados de Líquidos Iônicos, (LIs) (BRENNECKE e MAGINN, 2001).

Líquidos iônicos (LIs) oferecem propriedades físico-químicas únicas e muito superiores a outros compostos orgânicos como, por exemplo, solventes químicos tradicionais. Estes novos solventes “verdes” já se qualificam para diversos processos, como, por exemplo, extração, separação, síntese, catálise e eletroquímica, porque: (1) possuem alta estabilidade química, (2) apresentam-se no estado líquido próximo à temperatura ambiente (aproximadamente 300 K), (3) são bons solventes para compostos polares, não polares, orgânicos e inorgânicos, e (4), possuem pressão de vapor insignificante e, portanto, não são inflamáveis.

Um baixo valor de pressão de vapor é de extrema importância para a “*green chemistry*”, pois isso significa que eles não evaporam e, portanto, não há emissão de poluentes voláteis durante o seu uso. Isso torna esses solventes candidatos ao uso intensivo em processos industriais “verdes”, isto é, processos que não agredem o meio ambiente. Os líquidos iônicos geralmente consistem em um grande cátion orgânico e pequeno ânion poliatômico inorgânico e, devido ao fato do cátion e/ou ânion serem bem volumosos, principalmente devido a presença de cadeias orgânicas laterais, eles são capazes de solubilizar, com considerável eficiência, compostos orgânicos. Por causa do número ilimitado de combinações entre cátions e ânions, é possível selecionar um líquido iônico adequado (*designer solvent*) para uma finalidade específica. Entre as diversas aplicações estão o uso desses compostos como lubrificantes, fluidos térmicos, líquidos eletricamente condutores em eletroquímica, em catálise e biocatálise e em síntese de nanomateriais. As perspectivas do uso dos líquidos iônicos na Engenharia Química têm como objetivo principal utilizar esses compostos como substitutos dos solventes convencionais. Portanto, nos últimos anos, inúmeros pesquisadores em química orgânica, engenharia química, eletroquímica, termodinâmica, entre outro, estudaram intensamente os líquidos iônicos (MOUSAVIAN, *et al.*, 2016).

A predição do comportamento real de misturas é de grande importância em diversas aplicações industriais, em especial na síntese, simulação e otimização de processos de separação, onde o equilíbrio de fases tem que ser conhecido.

Quando não se conhecem valores experimentais da função de Gibbs em excesso (ou dos coeficientes de atividade dos componentes da mistura) é importante dispor de

outros métodos de estimativa que proporcionem, pelo menos, o seu conhecimento aproximado. Recorre-se frequentemente aos métodos de contribuição de grupos. No caso dos coeficientes de atividade um método muito generalizado de estimativa é o método UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient) estabelecido a partir dos trabalhos de Fredenslund em 1975.

A ideia básica deste modelo constitui-se em combinar o conceito da solução por grupos na parte residual com o modelo UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) na parte combinatorial. O modelo apresenta o coeficiente de atividade como a soma de uma parte combinatorial e uma residual. (DOS SANTOS, 2005).

Como se sabe, Líquidos Iônicos podem ser sintetizados a partir da combinação entre cátions e ânions e, para que se possa reduzir a quantidade de trabalho experimental e encurtar o tempo de triagem de uma grande combinação de moléculas, faz-se o uso de modelos termodinâmicos moleculares preditivos. Neste caso, temos o modelo “UNIFAC Para Líquidos Iônicos” que nos fornece uma importante análise e previsão dos equilíbrios de fase de sistemas com líquidos iônicos.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho do modelo UNIFAC para líquidos iônicos na predição de dados de equilíbrio líquido-vapor.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar o levantamento bibliográfico de dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo líquidos iônicos;
- Predizer o equilíbrio líquido-vapor de sistemas contendo líquidos iônicos;
- Comparar dados preditos pelo modelo UNIFAC com os dados experimentais encontrado na literatura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Aqui neste tópico serão abordados os conceitos de Líquidos Iônicos, suas aplicações e propriedades; Equilíbrio-líquido-vapor; Modelos de coeficiente de atividade; Método UNIFAC e UNIFAC para líquidos iônicos.

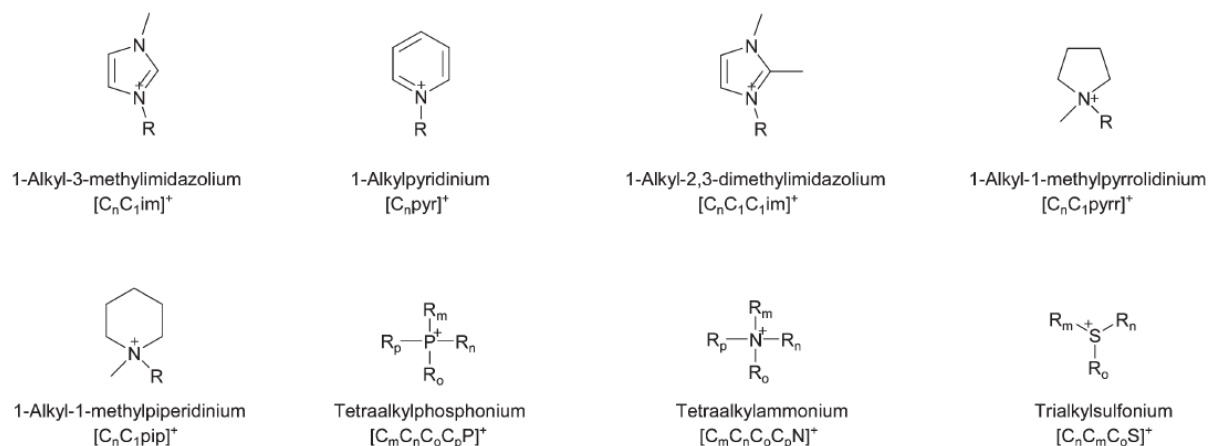
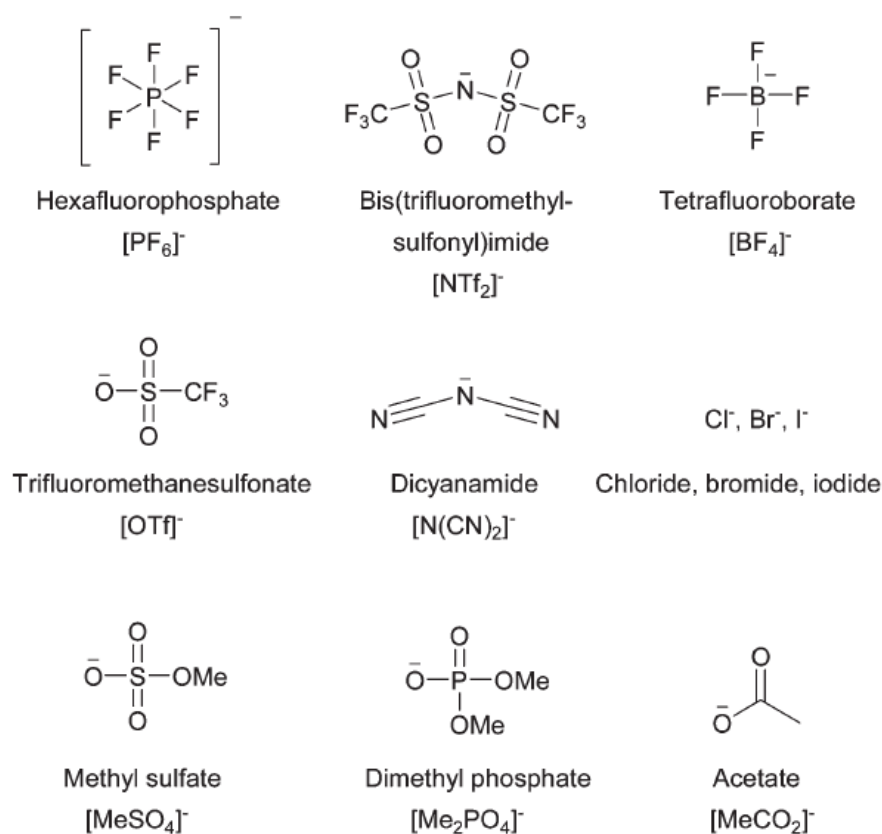
3.1 LÍQUIDOS IÔNICOS (LI)

Líquidos iônicos são comumente definidos como materiais que são compostos de cátions e ânions com ponto de fusão em 100 °C ou abaixo e à temperatura ambiente apresentam baixa viscosidade e podem ser líquidos até mesmo a -96°C (NEBIG e GMEHLING, 2011).

Por conta da sua baixa pressão de vapor e propriedades eletrolíticas, eles podem ser utilizados como substituintes de compostos tóxicos, inflamáveis, solventes orgânicos voláteis, compostos inorgânicos e etc. Eles também são interessantes no uso como solventes para separação de processos como extração líquido-líquido, absorção, destilação, e outras aplicações (NEBIG e GMEHLING, 2011).

Existe um grande número de cátions orgânicos e ânions que podem formar os líquidos iônicos. Isso significa que muitos tipos de líquidos iônicos são construídos pelo ajuste do comprimento, posição e número da cadeia alcalina nos cátions orgânicos (LEI et al., 2012).

Líquidos iônicos mais comuns são formados por meio da combinação de um cátion heterocíclico, como dialquilimidazolium, e um ânion inorgânico ou orgânico, como nitrato ou sulfonato de metano. Eles comumente recebem abreviações para os seus nomes, como por exemplo: imidazolium [IM]⁺, piridinium [PY]⁺ e pirrolidinium [PYR]⁺ e os ânions bis(trifluorometilsulfonil)imida [BTI]⁻, trifluorometanosulfonado [OTF]⁻, e tetrafluorborato [BF₄]⁻ (LEI et al., 2012). Os cátions de líquidos iônicos frequentemente têm nomes longos, uma notação da forma $[C_nC_m(C_oC_p)_x]$. C significa uma cadeia alquílica, com índices denotando o comprimento da cadeia (número de unidades de metileno mais o grupo metila terminal) e x define o núcleo de cátions (por exemplo, N para amônio, [IM]⁺ para imidazólio, [PY]⁺ para piridínio e [PYR]⁺ para sais pirrolidínicos). As Figuras 1 e 2 mostram os principais cátions e ânions que compõem os líquidos iônicos.

Figura 1: Cátions comumente utilizados nos líquidos iônicos.**Fonte 1:** (BRANDT et al., 2013)**Figura 2:** Ânions utilizados nos Líquidos Iônicos.**Fonte 2:** (BRANDT et al., 2013)

3.2 APLICAÇÕES E PROPRIEDADES FÍSICAS DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos apresentam grande potencial para serem utilizados em uma ampla gama de segmentos de aplicação:

- Em reações químicas e processos de separação;

- Em processos de deposição de metal;
- Como fluido hidráulico e lubrificante;
- Na dissolução e processamento de celulose;
- Como aditivos poliméricos (antiestático);
- Como eletrodos em dispositivos eletrônicos.

Muitos são os estudos da possibilidade de separação da mistura azeotrópica etanol-água usando líquidos iônicos, como por exemplo o cloreto de 1-hexil-3-metilimidazolium. Alguns outros líquidos iônicos também estão sendo utilizados na separação da mistura água-tetrahidrofurano. Os custos de separação e reciclagem são significativamente reduzidos (CALVAR et al., 2007).

A empresa BASF está fabricando novos aditivos que fornecem propriedades antiestáticas a uma ampla gama de poliuretanos. Chamados de Basiônicos, esses líquidos iônicos têm o foco principal nos cátions imidazólios com diferentes ânions. As estruturas iônicas e as propriedades de carga são a chave para uma eficiência superior nas propriedades antiestáticas (RIESER, 2017).

Tabela 1: Basiônicos fabricados pela BASF

Abreviação	Basiônicos	Nome do Produto	CAS-No.
EMIM Cl	ST 80	1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride	65039-09-0
EMIM EtOSO ₃	LQ 01	1-Ethyl-3-methyl imidazolium ethylsulfate	342573-75-5
EMIM DCA	VS 03	1-Ethyl-3-methyl imidazolium dicyanamide	370865-89-7

Fonte 3: (RIESER, 2017)

Esses basiônicos para poliuretanos são usados, por exemplo, em espumas de embalagens flexíveis, calçados de segurança e peças de engenharia como rolos.

Observou-se que grande parte das propriedades hidrofílicas ou hidrofóbicas dos líquidos iônicos tem origem no ânion que os compõe. Os líquidos iônicos geralmente não reagem com água atmosférica e sim absorvem a umidade, propriedade esta descoberta após os anos 1992.

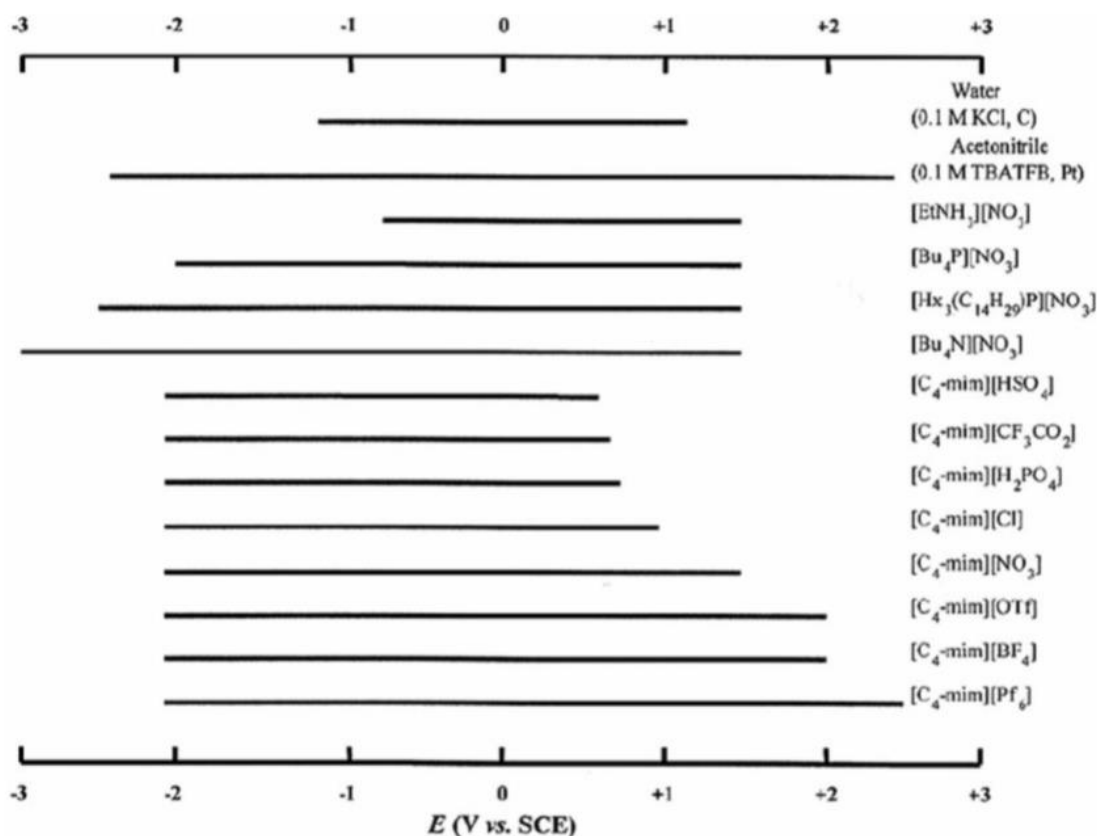
Líquidos iônicos que apresentam os ânions trifluormetanosulfato $[CF_3SO_3]^-$ (triflato: $[OTf]^-$), bis{(trifluormetil)-sulfonila}amida $[N(CF_3SO_2)_2]^-$ (bistriflamida, $[NTf_2]^-$), e tris{(trifluormetil)sulfonila}metamida $[C(CF_3SO_2)_3]^-$ são hidrofóbicos (PLECHKOVA e SEDDON, 2007);

Figura 3: Miscibilidade dos ânions em água

Imiscível em água		Miscível em água
$[\text{PF}_6]^-$	$[\text{BF}_4]^-$	$[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$
$[\text{NTf}_2]^-$	$[\text{OTf}]^-$	$[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$, $[\text{NO}_3]^-$
$[\text{BR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4]^-$	$[\text{N}(\text{CN})_2]^-$	Br^- , Cl^- , I^-
		$[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, $[\text{AlCl}_4]^-$ (decomp.)

Fonte 4: (PLECHKOVA e SEDDON, 2007)

Esses líquidos iônicos têm recebido atenção não apenas pela baixa reatividade com a água, mas também por causa da grande janela eletroquímica: a janela eletroquímica para a água é 1,23 V, e para líquidos iônicos poderia ser 5-6V.

Figura 4: Janela eletroquímica para alguns líquidos iônicos

Fonte 5: (PLECHKOVA e SEDDON, 2007)

O ponto de fusão dos líquidos iônicos é normalmente alterado pelo aumento ou diminuição do comprimento da cadeia alquílica ligada aos cátions do líquido iônico. Uma outra forma de reduzir drasticamente o ponto de fusão à temperatura ambiente ou próximo a esse valor é substituir um simples cátion inorgânico por um cátion orgânico (PLECHKOVA e SEDDON, 2007).

Fazendo essa análise para os ânions observa-se que quanto maior o tamanho do ânion, em termos de raio atômico, menor será o ponto de fusão.


Tabela 2: Ponto de fusão (mp) do cloreto de alumínio

System	mol%	mp/°C
AlCl ₃	100	192
LiCl-AlCl ₃	50 – 50	144
NaCl-AlCl ₃	50 – 50	151
KCl-AlCl ₃	50 - 50	256

Fonte 6: (PLECHKOVA e SEDDON, 2007)

Existe ainda uma outra abordagem no estudo da redução do ponto de fusão dos líquidos iônicos, a simetria do cátion. Ela é um importante fator na redução do ponto de fusão. Afirma-se que a presença de cátions assimétricos, causa um desvio no empacotamento ideal dos íons no estado sólido, diminuindo a energia de ligação e, portanto, diminuindo o ponto de fusão. Na figura abaixo é possível observar essa análise.

Figura 5: Ponto de fusão de alguns cloretos

Sal	Ponto de fusão (°C)
NaCl	803
KCl	772
 Cl ⁻	125
$R^1 = R^2 = \text{metila}$	87
$R^1 = \text{metila}, R^2 = \text{etila}$	65
$R^1 = \text{metila}, R^2 = n\text{-butila}$	

Fonte 7: (WASSERSCHIED, 2000)

3.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV)

A modelagem e simulação, bem como o projeto de uma planta, requerem grandezas termodinâmicas, como as propriedades em excesso, e coeficientes de atividade para representação dos desvios da idealidade, que permitem a descrição termodinâmica do comportamento do sistema.

Para que essa etapa ocorra de modo satisfatório é de suma importância que todas as suas análises e decisões se baseiem em dados da maior confiança, entre eles os de equilíbrio líquido vapor (ELV) (ROLEMBERG, 1998).

O equilíbrio líquido-vapor é caracterizado quando a taxa das moléculas que atravessam a interface em um sentido (do líquido para o vapor) e no outro (do vapor

para o líquido) se igualam, não ocorrendo variações das propriedades macroscópicas de um determinado sistema em função do tempo decorrido. Então, é possível dizer que todos os potenciais que podem afetar a condição de equilíbrio do sistema são igualados. As informações das concentrações no equilíbrio líquido-vapor podem ser determinadas experimentalmente ou podem ser aproximadas com o auxílio da Lei de Raoult, Lei de Dalton e Lei de Henry (SMITH, 2007).

Existem vários conceitos termodinâmicos empregados na definição de equilíbrio em um sistema. Um deles afirma que um sistema só pode ser considerado como estando em equilíbrio quando todas as variáveis térmicas, mecânicas e químicas que caracterizam o sistema estejam em igualdade em todas as fases. Matematicamente, essa definição pode ser expressa como,

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots P^{(n)} \quad (1)$$

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots T^{(n)} \quad (2)$$

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} = \dots \hat{f}_i^{(n)} \quad (3)$$

sendo P a pressão, T a temperatura e \hat{f}_i , a fugacidade do componente i na mistura. Os sobrescritos indicam fases do sistema e os subscritos os componentes da mistura.

O ponto inicial para todos os cálculos do equilíbrio líquido-vapor parte do critério de equilíbrio mostrado na Equação (3) da igualdade de fugacidade. Em verdade, o critério estabelece a igualdade de potencial químico, μ_i , entre as fases. Mas, a partir da definição de potencial, chega-se facilmente à igualdade de fugacidades de mistura. Para o caso específico de um sistema em equilíbrio líquido-vapor seguindo a abordagem $\gamma - \phi$, chega-se a:

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (4)$$

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^o \quad (5)$$

sendo que,

$\hat{\phi}_i^V$ = coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor;

y_i = fração molar do componente i na fase vapor;

P = pressão total do sistema;

x_i = fração molar do componente i na fase líquida;

γ_i = coeficiente de atividade do componente i na fase líquida;

f_i^o = fugacidade do componente i no estado padrão, geralmente igual à fugacidade do componente i a pressão e temperatura do sistema.

Neste caso, o cálculo da fugacidade de um líquido puro a uma dada P e T , necessita de duas propriedades termodinâmicas primárias: a pressão de saturação (vapor) que depende apenas da temperatura; a massa específica do líquido, a qual depende principalmente da temperatura e, em menor grau, da pressão. Partindo da expressão utilizada para calcular tanto a fugacidade da fase vapor como a de um líquido puro, chega-se a:

$$f_i^o = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (6)$$

Sendo,

P_i^{sat} = pressão de saturação do componente i ;

ϕ_i^{sat} = coeficiente de fugacidade do componente i na P_i^{sat} ;

V_i^L = volume molar do componente i puro;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura.

Substituindo as Equações (4), (5) e (6) na igualdade de (3), chega-se à equação do ELV:

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (7)$$

O termo exponencial, conhecido como fator de correção de Poynting, leva em conta a compressão do líquido a uma pressão P maior do que P_i^{sat} . O volume molar líquido de um componente puro V_i^L pode ser obtido a partir da equação de Rackett. Em geral, para sistemas estudados a baixas e médias pressões, essa correção é desprezível.

O termo ϕ_i^{sat} leva em conta os desvios do vapor saturado em relação ao comportamento de gás ideal. No caso de dados de ELV, supondo que ambas as fases são saturadas e submetidas à mesma pressão, as fugacidades do vapor i puro e do líquido i puro são iguais, e conseqüentemente, também o são seus coeficientes de fugacidade. Assim, o termo ϕ_i^{sat} , pode ser estimado a partir de uma equação de estado para a fase vapor nas condições de saturação.

Entretanto, em condições de baixas e médias pressões, todas estas correções são quase sempre negligenciáveis. Se a temperatura é tal que a pressão de saturação

P_i^{sat} é baixa, então ϕ_i^{sat} é próximo da unidade. Exceções são observadas em substâncias que têm uma forte tendência a associar-se (ROLEMBERG, 1998).

Assim, ao levar em conta todas as considerações anteriormente mencionadas tem-se que a pressão na fase vapor dos componentes é dada pela equação:

$$\sum y_i P = \sum \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (8)$$

O ELV pode ser medido por métodos isotérmicos e isobáricos, ambos em condições estáticas ou dinâmicas. Em geral, o método mais comum empregado para determinações de ELV é o método isobárico dinâmico. No entanto, na determinação de dados de ELV com LI's pode ser utilizado o método isotérmico, uma vez que a viscosidade dos LIs e a miscibilidade de hidrocarbonetos em LIs afeta negativamente o processo de mistura em um aparelho isobárico dinâmico. Deste modo, supõe-se que a medição através de dados isotérmicos seja mais precisa (NAVARRO *et al.*, 2015).

3.4 MODELOS DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE

O cálculo do coeficiente de atividade (γ) é também de extrema importância dado que este determina o desvio à idealidade numa solução líquida. O coeficiente de atividade é definido como:

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^{ex}}{R \cdot T} \quad (9)$$

O cálculo do coeficiente de atividade depende da teoria escolhida para determinar a energia livre de Gibbs de excesso (G^{ex}). Existem várias teorias e modelos de funções para descrever a energia livre de Gibbs em excesso, como a equação de Margules, equação de Van Laar, modelo NRTL, UNIFAC, UNIQUAC e muitos outros. Algumas teorias são baseadas simplesmente em modelos que tentam ajustar dados experimentais por polinômios e outras são baseadas em teorias mais complexas envolvendo mecânica estatística e na forma físico-química de interação entre as moléculas da mistura (FERNANDES, *et al.*, 2016).

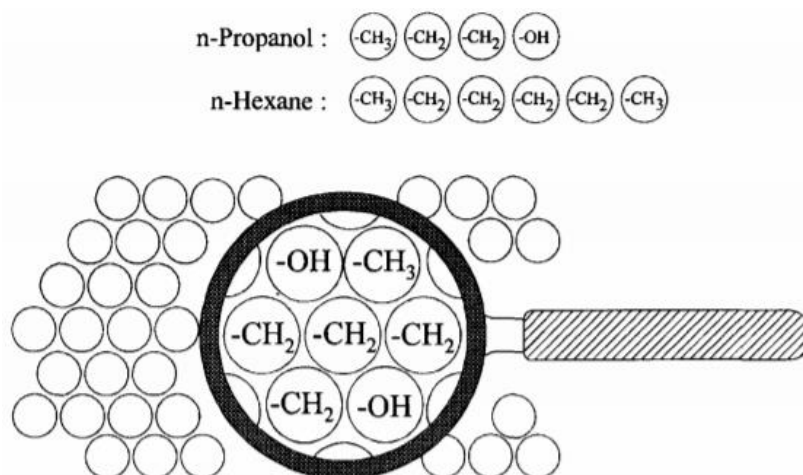
Para solventes tradicionais, já existem vários modelos termodinâmicos confiáveis para a predição do comportamento de equilíbrio de fases como, por exemplo, os métodos de contribuição de grupos UNIFAC ou UNIFAC modificado (Dortmund).

Os métodos de contribuição de grupos mais frequentemente utilizados para se fazer estimativas dos coeficientes de atividade γ_i , são os modelos UNIFAC (*UNIQUAC - Functional Group Activity Coefficient*)), introduzido em 1975, e o modelo UNIFAC (Dortmund) modificado por Weidlich e Gmehling em 1987 (NEBIG, et al., 2007).

O modelo de UNIFAC é utilizado para o cálculo dos coeficientes de atividades em misturas multicomponentes e o seu modelo modificado foi desenvolvido com o objetivo de melhorar a predição desejada. (ALVES,, et al., 2009).

3.5 MÉTODO UNIFAC

Se não houver dados experimentais disponíveis para ajustar os parâmetros binários necessários, os métodos de contribuição de grupos podem ser usados para prever as informações de equilíbrio de fase ausentes. Em métodos de contribuição de grupos, assume-se que a mistura não consiste em moléculas, e sim de grupos funcionais, como, por exemplo, o sistema n-propanol + n-hexano mostrado na Figura 6. A grande vantagem do conceito "solução de grupos" é que o número de grupos é muito menor que o número de compostos possíveis. Isso significa que com um número limitado de parâmetros de interação de grupo, pode ser previsto o comportamento de um grande número de sistemas de interesse. Por exemplo, os parâmetros de interação de grupo entre o álcool e o grupo alcano, derivados de dados para o sistema n-propanol +n-hexano, são usados para prever o comportamento real de todos os outros alceno-álcool e sistemas álcool-álcool (GMEHLING, 1995).

Figura 6: A ideia da contribuição por grupos

Fonte 8: (GMEHLING, 1995)

O cálculo de coeficiente de atividade por contribuição de grupos foi proposto em 1925 por Langmuir, mas a sugestão deste método só foi efetivamente posta em prática com o desenvolvimento sistemático do modelo ASOG (Analytical Solution of Groups) por Derr e Deal (1969) (DOS SANTOS, 2005).

O método UNIFAC, desenvolvido em 1975 por Fredenslund, para prever coeficientes de atividade em fase líquida, fornece ao engenheiro uma ferramenta útil para calcular o equilíbrio líquido-vapor de composições em situações onde não há nenhuma informação experimental. Este método é aplicável a uma ampla gama de misturas que exibem desvios positivos ou negativos da lei de Raoult. A previsão dos coeficientes de atividade da fase líquida é demonstrada para uma variedade de misturas binárias e ternárias, incluindo aquelas contendo álcoois, água ou outros componentes (FREDENSLUND, et al., 1975).

O método de contribuição de grupos UNIFAC é um confiável e rápido método para prever o coeficiente de atividade da fase líquida em misturas não eletrolíticas de baixa a moderadas pressões, e temperaturas entre 300 e 425 K. Posteriormente, este método foi revisado e o alcance de sua aplicabilidade foi estendido com descrições mais detalhadas (SKJOLD-JORGENSEN et al., 1979).

Este método admite que o coeficiente de atividade do componente i de uma mistura líquida resulte de duas contribuições: uma contribuição combinatorial (ou contribuição entrópica) e uma contribuição residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (10)$$

A contribuição combinatorial, γ_i^C , que é dado pelo modelo UNQUAC, refere-se às diferenças de tamanho e de forma das moléculas, sendo calculada a partir de propriedades da substância pura. A contribuição residual, γ_i^R , que é dado pelo conceito de solução por grupos, resulta das forças intermoleculares dependendo das áreas dos grupos que constituem as moléculas e das interações entre eles, sendo determinada a partir de propriedades das misturas (LEI et al., 2009).

O termo *combinatorial* da equação UNIFAC pode ser expresso como:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln(V_i) - 5 \cdot q_i \cdot \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right) \quad (11)$$

onde os parâmetros V_i e F_i são dados como:

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (12)$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (13)$$

Os parâmetros dos componentes puros r_i e q_i estão, respectivamente, relacionados aos volumes moleculares de van der Waals e áreas superficiais e são calculados como a soma dos parâmetros de volume e área superficial do grupo R_k e Q_k obtidos na literatura: (LEI et al., 2009).

$$r_i = \sum v_k^{(i)} \cdot R_k \quad (14)$$

$$q_i = \sum v_k^{(i)} \cdot Q_k \quad (15)$$

Onde $v_k^{(i)}$, sempre um número inteiro, é o número de grupos do tipo k na molécula i . Os parâmetros do grupo R_k e Q_k , representados no Anexo A, são, normalmente, obtidos a partir de volumes moleculares de grupos de van der Waals e das áreas superficiais, V_k e A_k , dadas por Bondi: (LEI et al., 2009)

$$R_k = \frac{V_k}{15.17} \quad (16)$$

$$Q_k = \frac{A_k}{2.5 \times 10^9} \quad (17)$$

Os fatores de normalização 15,17 e $2,5 \times 10^9$ foram determinados por Abrams e Prausnitz (1975), correspondendo ao volume e à área superficial externa de uma unidade CH_2 em polimetileno.

A parte residual é composta pelas contribuições individuais de cada grupo presente na solução, menos a soma das contribuições individuais dos mesmos grupos no componente puro. Este termo constitui a chamada "solução por grupos", onde as contribuições individuais de cada grupo são funções da concentração e da temperatura (DOS SANTOS, 2005).

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (18)$$

Onde Γ_k é o coeficiente de atividade do grupo residual e $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade do grupo k referente a solução contendo somente moléculas do tipo i . Para obter Γ_k tem-se,

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad (19)$$

Os valores de θ_m e X_m são calculados pelas seguintes equações:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (20)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (21)$$

Sendo que θ_m e X_m são a fração de área do grupo m e a fração molar do grupo m , respectivamente. O coeficiente de atividade residual é definido como função da fração de grupo X_m . Esta definição automaticamente faz cumprir a condição de contorno de que o coeficiente de atividade de substâncias puras é igual à unidade.

Na contribuição residual, as interações entre os grupos são expressas em termos de parâmetros,

$$\Psi_{mn} = \exp \left(- \frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{mn}}{RT} \right) \quad (22)$$

Sendo que U_{mn} é uma medida da energia de interação entre os grupos m e n . Nesta equação, quando U_{mn} puder ser assumido igual a U_{nn} , como em

hidrocarbonetos alifáticos é esperado que a contribuição combinatorial forneça valores de g^E corretos (DOS SANTOS, 2005).

O parâmetro a_{mn} , portanto, nada mais é do que a caracterização da interação dos grupos m e n . Para cada interação entre grupos, há dois tipos de parâmetro de interação onde: $a_{mn} \neq a_{nm}$. Tais interações podem ser vista no Anexo B.

3.6 UNIFAC PARA LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos são compostos de um grande cátion orgânico e um ânion. Isto significa que muitos tipos deles são capazes de serem construídos a partir de outro líquido iônico, ajustando-se o comprimento, posição e número de cadeias alquílicas no cátion orgânico. Um vasto número de possíveis líquidos iônicos é de pouca utilidade para ciência da separação se não houver “modelos termodinâmicos preditivos” para a produção sob medida deles (LEI, et al., 2009).

O termo “modelos termodinâmicos preditivos” significa os tipos de modelos que os equilíbrios de fases podem ser descritos quando estruturas moleculares ou propriedades físicas de componentes puros na mistura são conhecidos. Os modelos de preditivos termodinâmicos são muito importantes nos processos de separação e, ao mesmo tempo, são a melhor ferramenta de triagem para descobrir rapidamente o líquido iônico mais adequado para uma determinada demanda e também pode-se reduzir a quantidade de trabalho experimental. Sabe-se que existem as seguintes abordagens para prever o equilíbrio de fases em sistemas com líquidos iônicos: o modelo COSMO-RS, o método de relação estrutura-propriedade quantitativa (QSPR), o modelo da solução regular, e o modelo UNIFAC. Como sabemos, o UNIFAC original e modificado, são modelos termodinâmicos amplamente utilizados como métodos preditivos, e até mesmo foram aplicados para prever os equilíbrios de fase de sistemas com líquidos iônicos. No entanto, os principais grupos de líquidos envolvidos são imidazólio e BTI (bis (trifluorometilsulfonil) imide), como relatado por Kato e Gmehling (2005) (LEI, et al., 2009).

No modelo UNIFAC original para líquidos iônicos, é necessário decompor os líquidos iônicos em grupos. Embora os parâmetros do grupo UNIFAC sejam derivados de sistemas binários de líquido iônico-soluto com diluição infinita, eles também são aplicáveis para prever os coeficientes de atividade dos solutos em sistemas com

multicomponentes incluindo até líquidos iônicos mistos e os equilíbrios líquido-vapor dos sistemas com líquidos iônicos em concentração finita (LEI, et al., 2009).

Lei et al. (2013) utilizou o modelo UNIFAC para prever a solubilidade do CO_2 em líquidos iônicos. Esses autores verificaram que o UNIFAC pode ser utilizado efetivamente na predição da solubilidade do CO_2 em líquidos iônicos puros ou em soluções binárias de líquidos iônicos a altas e baixas temperaturas.

Nebig e Gmehling (2001) determinaram os parâmetros do modelo UNIFAC – Dortmund a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor e de entalpia em excesso de sistemas contendo líquidos iônicos.

Alevizou et al. (2009) realizou a predição do equilíbrio líquido-vapor, equilíbrio líquido-líquido e coeficientes de atividade a diluição infinita para soluções com líquidos iônicos formados pelo cátion imidazólio e o ânion hexafluorofosfato com alcanos, cicloalcanos, álcoois e água por meio do UNIFAC. Segundo esses autores, o modelo UNIFAC é confiável para as predições de equilíbrio de fases em misturas contendo estes tipos de líquidos iônicos.

4. METODOLOGIA

A predição do comportamento dos líquidos iônicos no equilíbrio líquido-vapor pelo método termodinâmico UNIFAC foi obtida dos cálculos da pressão no ponto de bolha em função da composição da fase líquida do solvente (x_1).

Com base em artigos científicos verificou-se os dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas contendo líquidos iônicos a temperatura constante, ou seja, em condições isotérmicas.

Tabela 3: Sistema solvente mais líquido iônico, em condições isotérmicas

Sistema	Temp(K)	Referência
1. Metanol (1) + [EMIM][BTI]	353,10	(KATO e GMEHLING, 2005)
2. Ciclohexeno (1) + [HMIM][BTI]	353,41	(KATO e GMEHLING, 2005)
3. Metanol (1) + [HMIM][BTI]	353,11	(KATO e GMEHLING, 2005)
4. Etanol (1) + [HMIM][BTI]	353,16	(KATO e GMEHLING, 2005)
5. Etanol (1) + [EMIM][BTI]	353,11	(KATO e GMEHLING, 2005)
6. Hexano (1) + [OMIM][BTI]	353,15	(NEBIG, et al., 2007)
7. Tolueno (1) + [BMIM][BTI]	363,15	(NEBIG, et al., 2007)
8. Água (1) + [HMIM][BTI]	353,15	(NEBIG, et al., 2007)
9. 1-Hexeno (1) + [BMIM][PF6]	303,15	(JIQIN e JIAN, 2006)
10. Metanol + [BMIM][BF4]	293,15	(REVELLI, et al., 2006)
11. trans - 3-Hexeno (1) + [BMIM][PF6]	303,15	(JIQIN e JIAN, 2006)
12. Etanol (1) + [BMIM][BF4]	293,15	(REVELLI, MUTELET e JAUBERT, 2010)
13. Hexano (1) + [HMIM][BTI]	353,15	(NEBIG, RAINER e GMEHLING, 2007)
14. Octano (1) + [BMIM][BTI]	353,15	(NEBIG, RAINER e GMEHLING, 2007)
15. Nonano (1) + [BMIM][BTI]	353,15	(NEBIG, RAINER e GMEHLING, 2007)
16. 1-Octeno (1) + [BMIM][BTI]	363,15	(NEBIG, RAINER e GMEHLING, 2007)
17. Hexano (1) + [EMIM][BTI]	353,15	(KATO et al., 2004)
18. Ciclohexano (1) + [EMIM][BTI]	353,15	(KATO et al., 2004)
19. Ciclohexeno (1) + [EMIM][BTI]	353,15	(KATO et al., 2004)
20. 1-Benzeno (1) + [EMIM][BTI]	353,15	(KATO et al., 2004)
21. Ciclohexano (1) + [BMIM][BTI]	353,15	(KATO et al., 2004)
22. 1-Benzeno (1) + [BMIM][BTI]	353,15	(KATO et al., 2004)
23. Hexano (1) + [BMIM][OTF]	363,15	(NEBIG e GMEHLING, 2010)
24. 1-Hexeno (1) + [BMIM][OTF]	363,15	(NEBIG e GMEHLING, 2010)
25. 2,2,4-Trimetilpentano (1) + [BMIM][OTF]	363,15	(NEBIG e GMEHLING, 2010)
26. 1-Noneno (1) + [BMIM][OTF]	363,15	(NEBIG e GMEHLING, 2010)
27. Decano (1) + [BMIM][OTF]	363,15	(NEBIG e GMEHLING, 2010)
28. 1-Deceno (1) + [BMIM][OTF]	363,15	(NEBIG e GMEHLING, 2010)
29. 1-Hexeno (1) + [OMIM][OFT]	363,15	(NEBIG e GMEHLING, 2010)

Sistema	Temp(K)	Referência
30. 1-Octeno (1) + [OMIM][OFT]	363,15	(NEBIG e GMEHLING, 2010)
31. 1-Noneno (1) + [OMIM][OFT]	363,15	(NEBIG e GMEHLING, 2010)

No Apêndice A, temos descrito todas as tabelas contendo os dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor de cada um dos 31 sistemas.

Para o cálculo da pressão do sistema é necessário conhecer a composição dos componentes que formam a fase líquida, no caso solvente (x_1) e líquido iônico (x_2), o coeficiente de atividade e a pressão de saturação de cada um dos componentes. A obtenção da pressão do sistema pode ser obtida por meio da equação (8).

Ao considerar que na fase gasosa existirá apenas o solvente, por conta da baixa volatilidade do LI na fase vapor, considera-se que fração molar do solvente y_1 apresentará valor igual a 1. Deste modo, a pressão no ponto de bolha será obtida por meio da Equação (23):

$$P = x_1 \cdot \gamma_1 \cdot P_1^{sat} + x_2 \cdot \gamma_2 \cdot P_2^{sat} \quad (23)$$

Os valores da composição da fase líquida de cada um dos componentes respeitaram o limite máximo, valor igual a 1, e limite mínimo, valor igual a 0. De modo que a soma das frações molares dos componentes fosse igual a 1.

O valor do coeficiente de atividade de cada um dos componentes foi obtido com o auxílio da ferramenta XSEOS (Castier e Amer, 2011). O XSEOS – Modelos de energia livre de Gibbs em excesso e equações de estado - é um suplemento da ferramenta Excel® para o cálculo de propriedades termodinâmicas a partir dos modelos termodinâmicos frequentemente utilizados no projeto de processos químicos.

Utilizou-se a função “unifac” do suplemento XSEOS com os seguintes dados de entrada: temperatura do sistema, constante universal dos gases, composição da fase líquida, parâmetros de tamanho e forma (R_k e Q_k), e os parâmetros de interação (a_{mk}) do UNIFAC.

A temperatura do sistema foi obtida na Tabela 3 e a constante universal dos gases para o suplemento XSEOS foi de $R=1$, indicando que o valor da constante Universal dos Gases igual a $8,314 \text{ J/mol.K}$ foi utilizados nos cálculos, pois a unidade de R deve ser compatível com a unidade dos parâmetros de interação binária do UNIFAC. Estes são normalmente dados em Kelvin.

Os parâmetros de interação e forma de grupo R_k e Q_k e de interação foram extraídos de Lei et al. (2009) e de Lei et al. (2012). Ambas as informações dos parâmetros podem ser encontradas no anexo A e no anexo B.

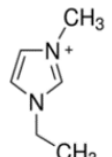
Figura 7: “Printscreen” da função “unifac” do Software XSEOS utilizada nos cálculos do sistema 1

G20

:

=https://d.docs.live.net/XEOS/XEOS-Add-in.xls!unifac(\$B\$3,\$B\$4,E20:F20,\$B\$7:\$E\$14)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	
3	T (K)	353.1			P1 sat (kPa)	179.95						
4	R (J/mol.K)	8.314										
5												
6		CH3	CH2	[MIM][BTI]	CH3OH							
7	r	0.901	0.674	8.315	1.431							
8	q	0.848	0.540	7.392	1.432							
9	CH3	0.000	0.000	400.890	697.2							
10	CH2	0.000	0.000	400.890	697.2							
11	[MIM][BTI]	145.800	145.800	0.000	301.2							
12	CH3OH	16.510	16.510	4.390	0.0							
13	methanol	0.000	0.000	0.000	1.0							
14	[EMIM][BTI]	1.000	1.000	1.000	0.0							
15												
16												
17	Dados experimentais				Dados calculados - UNIFAC							
18		x1	x2	P (kPa)		x1	x2	ln gama1	ln gama 2	gama 1	gama 2	P (kPa)
19		0.103	0.897	18.61		0.000	1.000	0.151	0.000E+00	1.162	1.000	0.000
20		0.191	0.809	36.05		0.005	0.995	0.151	-3.623E-07	1.163	1.000	1.046
21												



methanol

CH3OH

Figura 8: Printscreen dos dados experimentais e dados calculados pela função ‘unifac’ para o sistema 1

16	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K		
17	Dados experimentais				Dados calculados -UNIFAC								
18													
19	x1	x2	P (kPa)		x1	x2	ln gama1	ln gama 2	gama 1	gama 2	P (kPa)		
20	0.103	0.897	18.61		0.000	1.000	0.151	0.000E+00	1.162	1.000	0.00		
21	0.191	0.809	36.05		0.005	0.995	0.151	-3.623E-07	1.163	1.000	1.05		
22	0.264	0.736	49.98		0.010	0.990	0.151	-1.413E-06	1.163	1.000	2.09		
23	0.323	0.677	61.46		0.015	0.985	0.151	-3.097E-06	1.163	1.000	3.14		
24	0.373	0.627	71.29		0.020	0.980	0.151	-5.355E-06	1.163	1.000	4.19		
25	0.475	0.525	91.55		0.025	0.975	0.151	-8.130E-06	1.163	1.000	5.23		
26	0.565	0.435	108.35		0.031	0.969	0.151	-1.205E-05	1.163	1.000	6.49		
27	0.643	0.357	122.64		0.035	0.965	0.151	-1.498E-05	1.163	1.000	7.33		
28	0.712	0.288	134.62		0.040	0.960	0.152	-1.893E-05	1.164	1.000	8.38		
29	0.772	0.228	144.45		0.045	0.955	0.152	-2.313E-05	1.164	1.000	9.42		
30	0.819	0.181	151.87		0.050	0.950	0.152	-2.753E-05	1.164	1.000	10.47		
31	0.855	0.145	157.34		0.055	0.945	0.152	-3.204E-05	1.164	1.000	11.52		
32	0.882	0.118	161.45		0.060	0.940	0.152	-3.660E-05	1.164	1.000	12.57		
33	0.903	0.097	164.53		0.065	0.935	0.152	-4.112E-05	1.164	1.000	13.62		
34	0.903	0.097	164.52		0.070	0.930	0.152	-4.554E-05	1.164	1.000	14.66		
35	0.903	0.097	164.52		0.075	0.925	0.152	-4.976E-05	1.164	1.000	15.71		
36	1.000	0.000	179.95		0.080	0.920	0.152	-5.371E-05	1.164	1.000	16.76		
37					0.085	0.915	0.152	-5.788E-05	1.164	1.000	17.81		
38	<	>	...	Grupo 1	rGrupo1	Grupo 2	rGrupo2	Grupo 3	rGrupo3	Grupo 4	rGrupo4	Grupo 5	rGrupo5

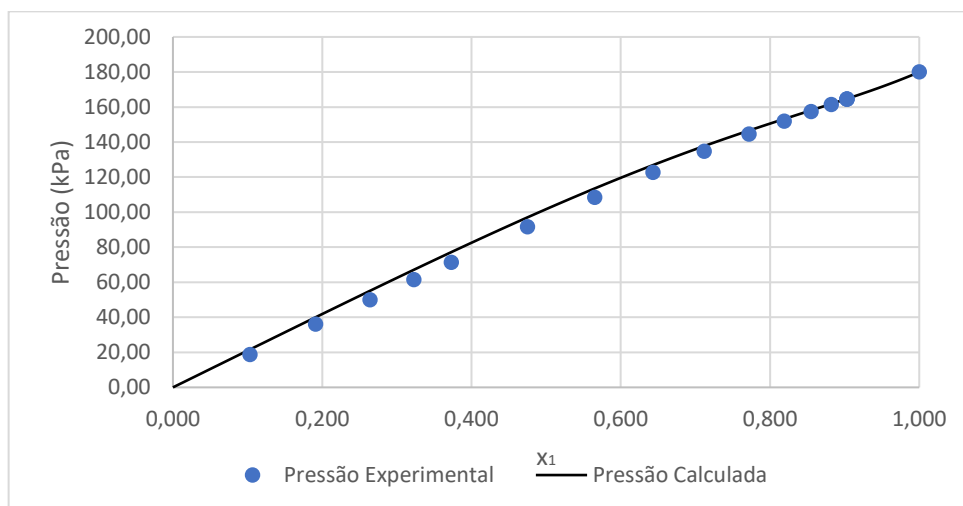
Com os valores de coeficiente de atividade, foi possível determinar a pressão do ponto de bolha, representado na Figura 8, que está na coluna K, por meio da Equação (23).

Como os líquidos iônicos são pouco voláteis por conta da pressão de vapor negligenciável, tem-se que P_2^{sat} é aproximadamente igual a zero, assim a Equação (23) torna-se:

$$P = x_1 \cdot \gamma_1 \cdot P_1^{sat} \quad (24)$$

Após obter todos os valores de ponto de bolha relacionados a fração molar do componente 1, plotou-se o gráfico pressão versus x_1 , e comparou-se com os gráficos plotados por meio dos dados experimentais.

Figura 9: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 1



Após a verificação dos gráficos, foi calculado o desvio médio quadrático na pressão calculada em relação a pressão experimental (rmsd P), com a finalidade de verificar o quão distante cada valor da pressão obtida pelo UNIFAC está do valor da pressão experimental.

O desvio médio quadrático foi calculado para cada um dos 31 sistemas estudados e também se calculou o desvio médio quadrático global, que levou em consideração todos os desvios entre a pressão experimental e pressão calculada de todos sistemas estudados.

O valor do rmsd foi obtido por meio da Equação:

$$rmsd P = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_i^{exp} - P_i^{cal})^2}{n}} \quad (25)$$

Figura 10: “Printscreen” da tabela utilizada para o cálculo do desvio médio quadrático

	A	B	C	D	E	F
1	Experimental		Calculado			
2	x1	P (kPa)	x1	P (kPa)	$(P_{exp} - P_{cal})^2$	
3	0.103	18.61	0.105	22.00	11.50	
4	0.191	36.05	0.190	39.77	13.84	
5	0.264	49.98	0.265	55.30	28.34	
6	0.323	61.46	0.325	67.55	37.13	
7	0.373	71.29	0.375	77.59	39.68	
8	0.475	91.55	0.475	97.01	29.84	
9	0.565	108.35	0.565	113.50	26.54	
10	0.643	122.64	0.645	127.15	20.33	
11	0.712	134.62	0.710	137.44	7.96	
12	0.772	144.45	0.770	146.31	3.45	
13	0.819	151.87	0.820	153.31	2.07	
14	0.855	157.34	0.855	158.09	0.56	
15	0.882	161.45	0.880	161.50	0.00	
16	0.903	164.53	0.905	164.98	0.20	
17	0.903	164.52	0.905	164.98	0.21	
18	0.903	164.52	0.905	164.98	0.21	
19	1.000	179.95	1.000	179.95	0.00	
20				$\Sigma=$	221.85	
21				rmsdo P=	3.61	

Essa metodologia foi aplicada para todos os 31 sistemas listados na Tabela 3.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Obteve-se as curvas da pressão experimental e da pressão calculada para cada um dos 31 sistemas estudados.

Verificou-se entre os 31 sistemas estudados três comportamentos distintos:

1. A pressão calculada pelo modelo UNIFAC está em concordância com os dados experimentais em todo intervalo de composição.
2. A pressão calculada pelo UNIFAC está de acordo com os pontos da pressão experimental no intervalo de composição, em que os componentes apresentam miscibilidade total.
3. A pressão calculada pelo UNIFAC representa adequadamente a pressão experimental em baixas composições do solvente, onde existe miscibilidade total, e não está de acordo com os dados experimentais, na região da miscibilidade parcial.

Os gráficos dos sistemas 1,3,4,5,12 apresentaram o comportamento descrito no item 1. Verifica-se que esses sistemas são compostos por solventes polares, metanol e etanol. O líquido iônico associado a eles tem em sua composição o cátion imidazólio e o ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida. Esse comportamento pode ser explicado por meio da solubilidade que o solvente tem com o líquido iônico, neste caso a solubilidade é total, uma vez que compostos polares se solubilizam em compostos polares. Assim, pode-se afirmar que o UNIFAC apresenta precisão na predição no equilíbrio líquido-vapor em solventes totalmente miscíveis em líquidos iônicos.

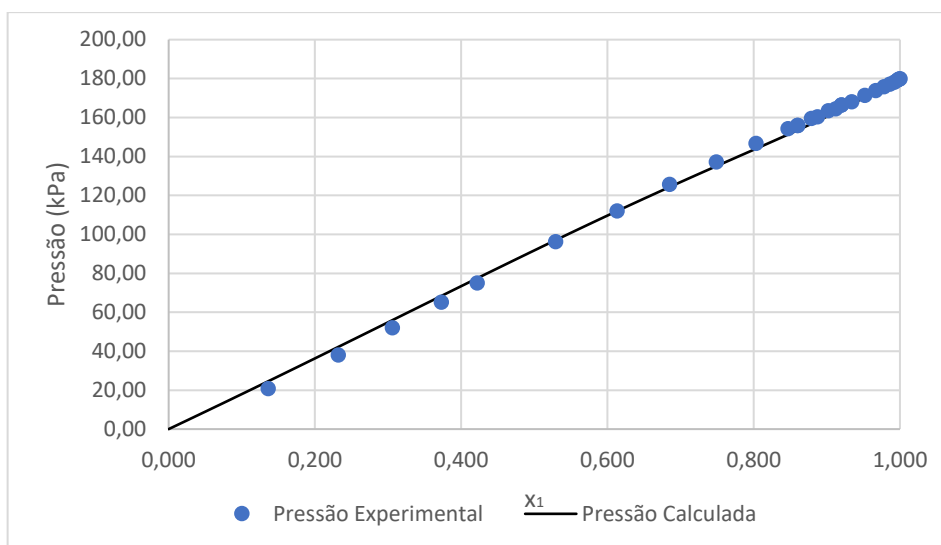
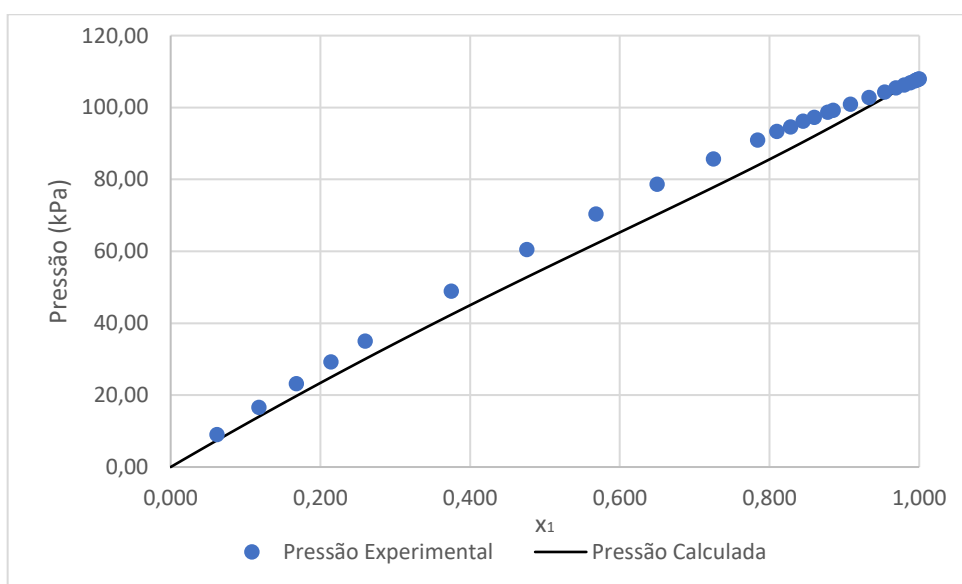
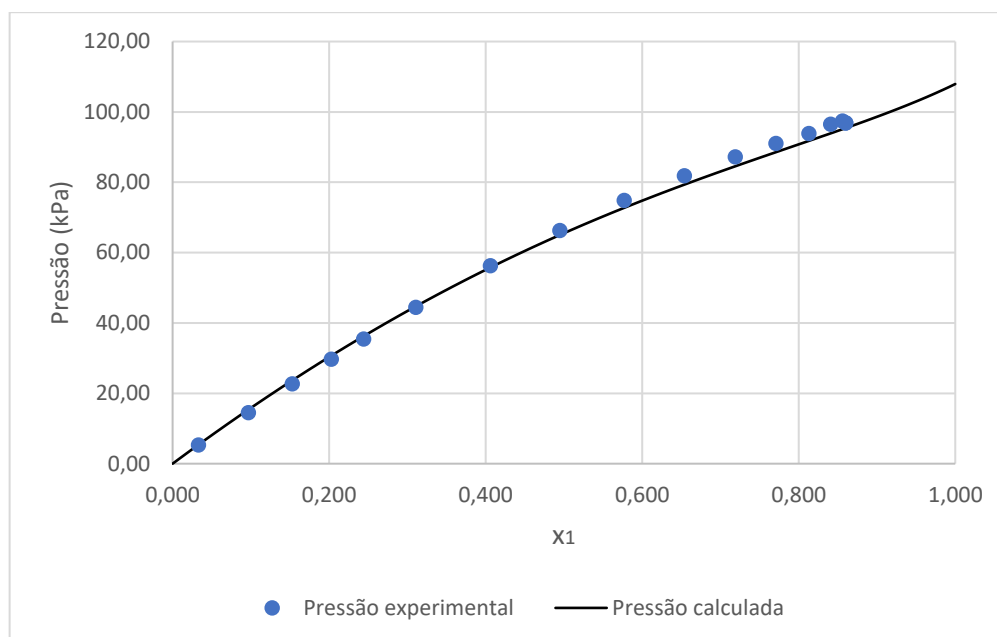
Figura 11: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 3**Figura 12:** Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 4

Figura 13: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 5

No cálculo do desvio quadrático esses sistemas apresentaram valores entre 1,54 e 4,63, sendo o primeiro do sistema 5, Etanol + [EMIM][BTI], e o segundo do sistema 4, Etanol (1) + [HMIM][BTI]. Nota-se que essa faixa de valores representa baixo desvio entre os valores obtidos pelo UNIFAC e os valores experimentais. Portanto, o UNIFAC é um método preciso para prever o comportamento líquido – vapor em solventes que são totalmente solúveis em líquidos iônicos, visto que a curva de pressão no ponto de bolha calculada pelo UNIFAC está próxima dos pontos experimentais ao longo de todo intervalo de composição e os valores de rmsd P são baixos.

Tabela 4: Desvio médio quadrático para solventes totalmente solúveis em líquidos iônicos

Sistema	rmsd P (kPa)
1. Metanol (1) + [EMIM][BTI]	3,61
3. Metanol (1) + [HMIM][BTI]	2,15
4. Etanol (1) + [HMIM][BTI]	4,63
5. Etanol (1) + [EMIM][BTI]	1,54
12. Etanol (1) + [BMIM][BF4]	0,13

Os sistemas 6, 7, 8, 13, 23, 26, 27, 28, 30 e 31 apresentaram a característica descrita no item 2, ou seja, a curva de pressão do ponto de bolha calculada pelo UNIFAC se sobrepõe apenas na região de baixa concentração do componente 1.

Ao verificar a solubilidade desses solventes nos líquidos iônicos, nota-se que eles são parcialmente miscíveis, visto o momento dipolar de cada um deles.

Os gráficos plotados indicaram boa concordância dos pontos calculados aos pontos experimentais, isto é devido as condições na determinação dos dados experimentais. Os dados de equilíbrio líquido-vapor foram medidos apenas no intervalo de composição em que componentes são completamente miscíveis.

Figura 14: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 7

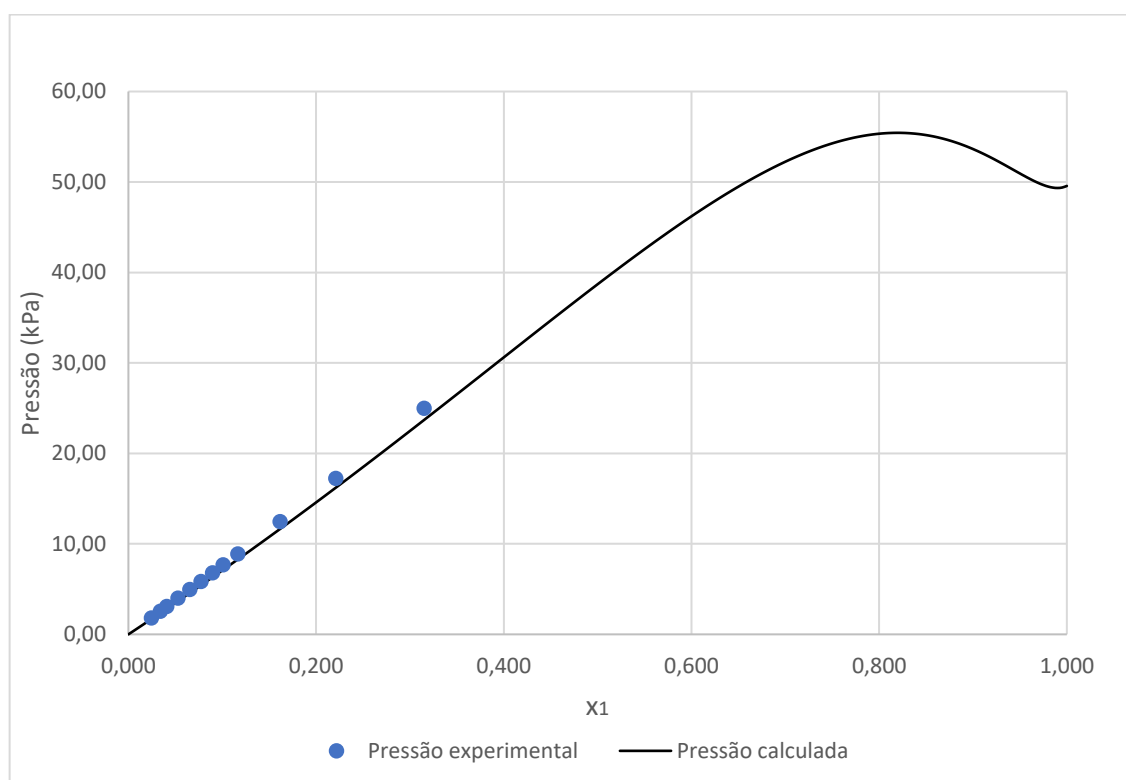


Figura 15: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 13

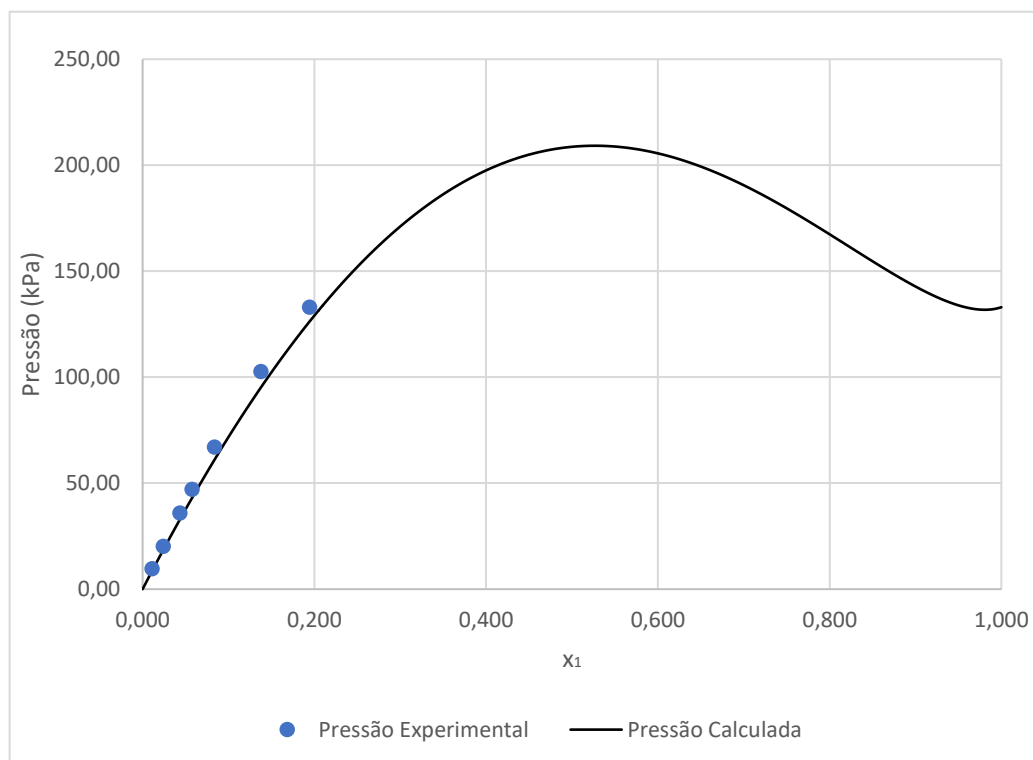
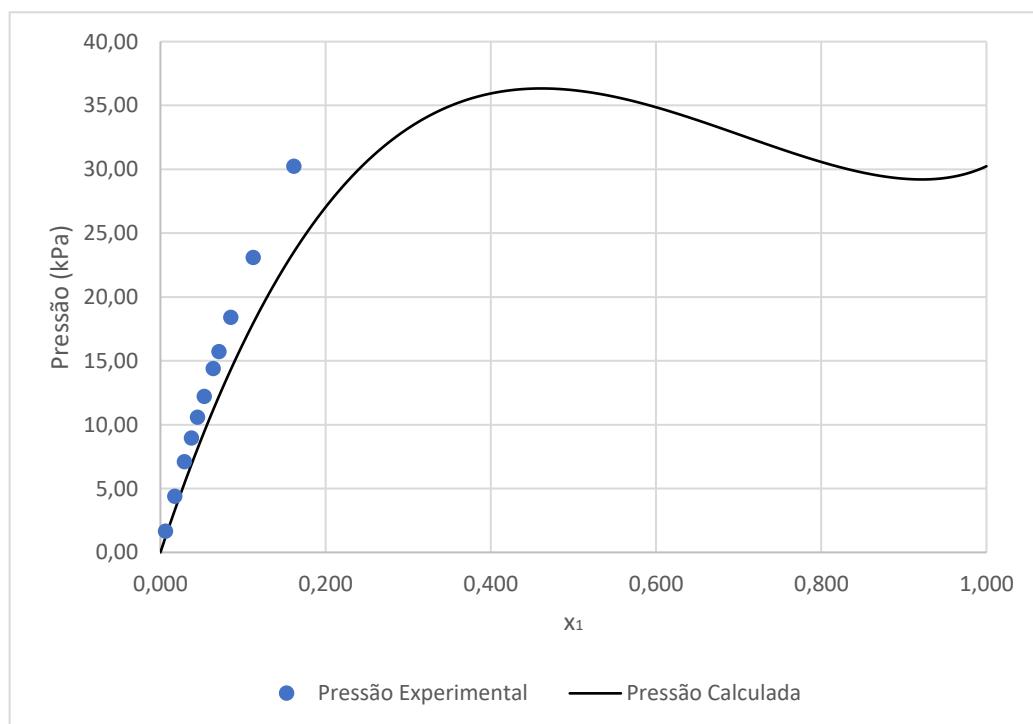


Figura 16: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 30



Visto que a concordância da curva pressão calculada em solventes parcialmente miscíveis nos líquidos iônicos é precisa, pode-se afirmar que o UNIFAC

também se mostrou eficiente na predição do equilíbrio líquido-vapor nos sistemas de solubilidade parcial.

No cálculo do desvio quadrático médio constata-se que o valor foi mínimo na maioria dos sistemas parcialmente miscíveis. Em vista disso, corrobora-se o uso do UNIFAC como método preditivo do ELV.

Tabela 5: Desvio médio quadrático para solventes parcialmente solúveis em líquidos iônicos

Sistema	rmsd P (kPa)
6.Hexano (1) + [OMIM][BTI]	2,72
7.Tolueno (1) + [BMIM][BTI]	0,77
8.Água (1) + [HMIM][BTI]	3,10
13.Hexano (1) + [HMIM][BTI]	4,09
23.Hexano (1) + [BMIM][OTF]	4,35
26. 1-Noneno (1) + [BMIM][OTF]	5,70
27. Decano (1) + [BMIM][OTF]	4,84
28. 1-Deceno (1) + [BMIM][OTF]	3,30
30.1-Octeno (1) + [OMIM][OFT]	3,49
31.1-Noneno (1) + [OMIM][OFT]	1,10

A curva da pressão do ponto de bolha calculada dos sistemas 2,10,14,15,16,17,18,19, 21, 24, 25, 29 foram as que mais se distanciaram dos pontos experimentais. Essas curvas apresentaram comportamento similar a uma parábola com concavidade para baixo, ou seja, o ponto de bolha continuou a aumentar e posteriormente ao chegar em um máximo começou a diminuir, durante a variação da fração molar do solvente. Enquanto, os pontos experimentais da pressão aumentaram inicialmente com x_1 na região do equilíbrio líquido-vapor, na região do equilíbrio líquido-líquido-vapor a pressão do ponto de bolha permanece constante com a composição.

A região de discrepância entre a curva da pressão calculada e os pontos experimentais compreendem a região do equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). Ou seja, nessa região coexistem duas fases líquidas do sistema solvente mais líquido iônico e uma fase vapor do solvente. Nesta região o UNIFAC não apresentou precisão no comportamento do ELLV, porém a montante do gráfico esse método conseguiu

descrever com precisão. A região a montante do gráfico é a região do equilíbrio líquido vapor (ELV).

Os sistemas 2,10,14,15,16,17,18,19, 21, 24, 25, 29 são em sua maioria hidrocarbonetos alifáticos ou cíclicos, sendo assim a característica dessas moléculas é apresentar momento de dipolar de baixíssima intensidade ou até mesmo nulo. Portanto, esses compostos são apolares e por consequência são também parcialmente miscíveis ou nos líquidos iônicos, como por exemplo no metilimidazolium tetrafluoroborato [BMIM][BF₄], e no metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida [BMIM][BTf].

Figura 17: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 14

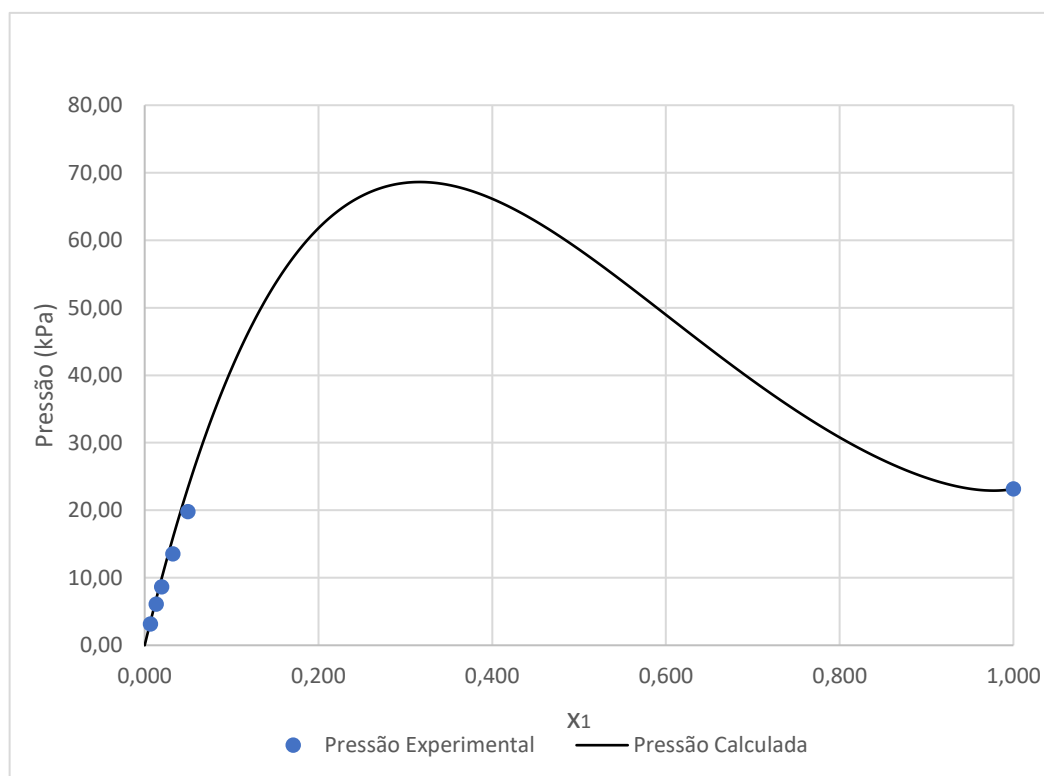
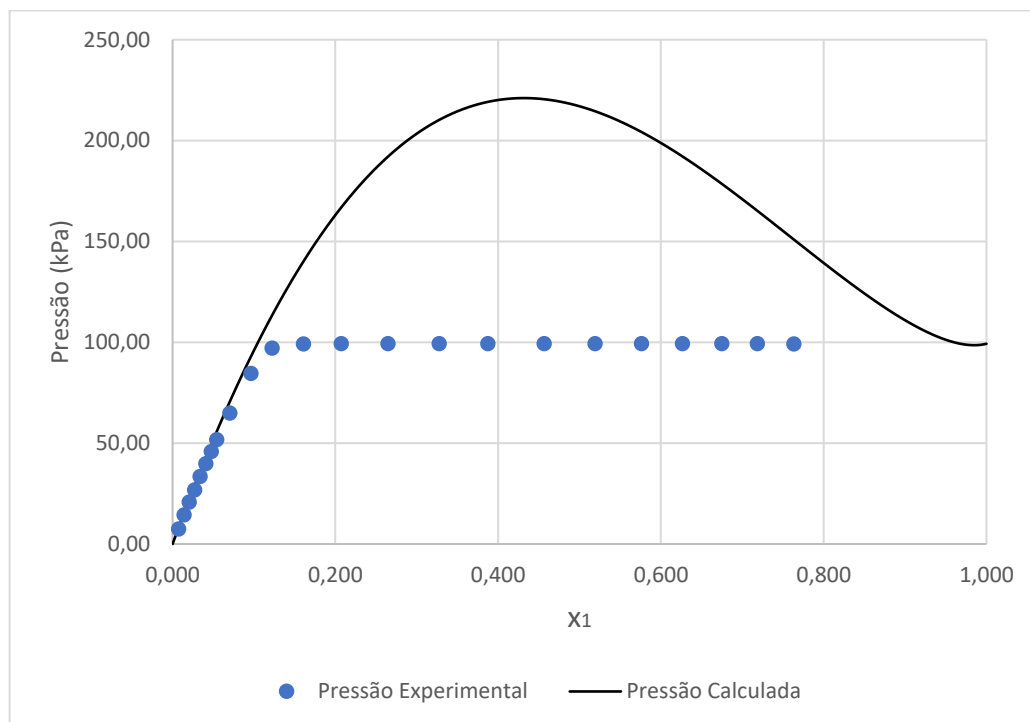
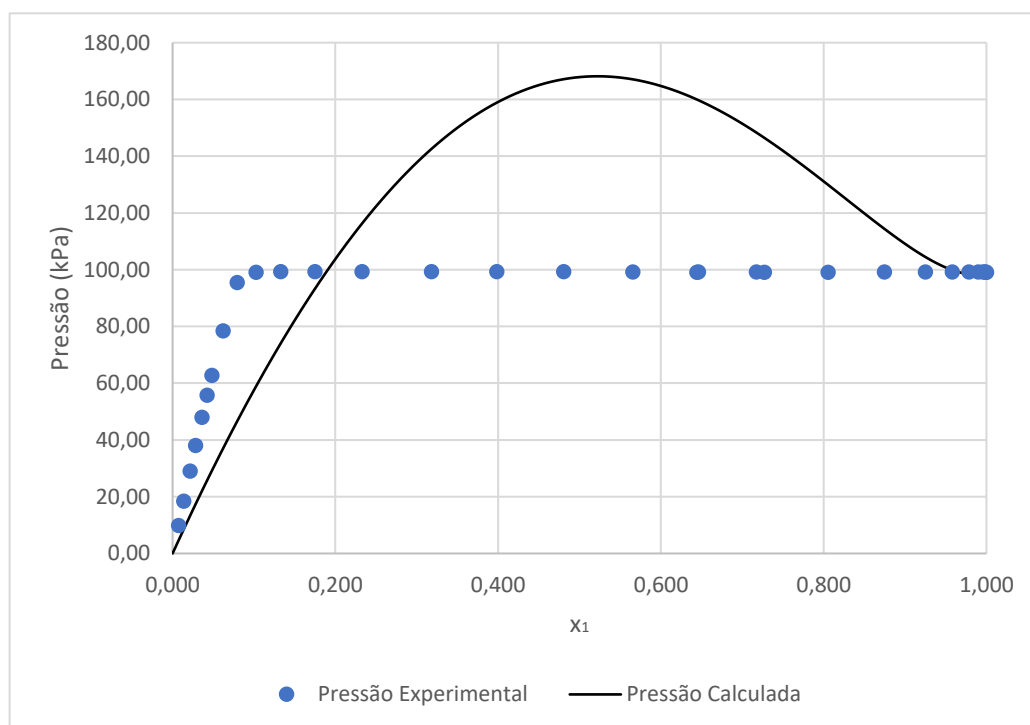


Figura 18: Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 18**Figura 19:** Gráfico da pressão calculada e pressão experimental do sistema 21

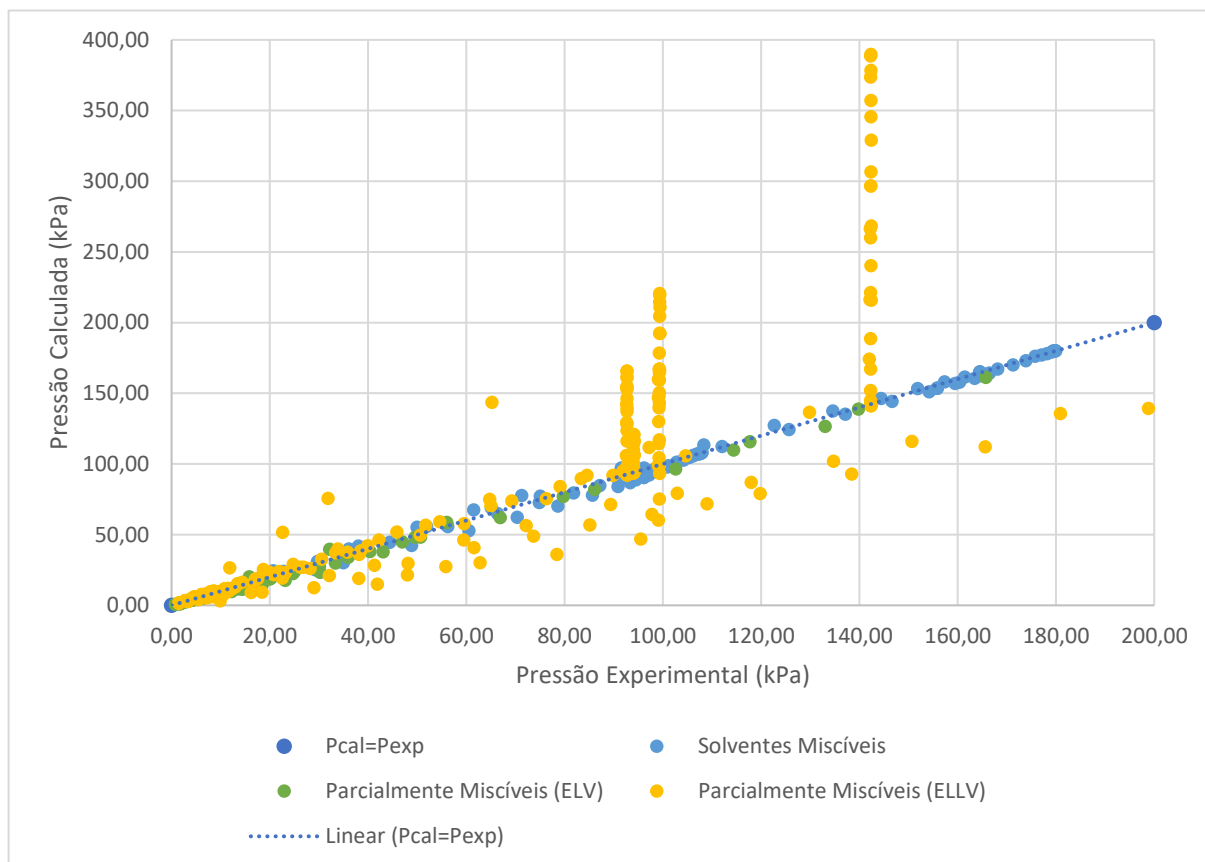
O desvio quadrático médio dos sistemas imiscíveis apresentou uma ampla faixa de valores, variando de 0,65 a 112,21 kPa. Isso aponta a variabilidade no desvio da pressão calculada na região do ELLV para diferentes solventes. De modo, que um valor de desvio quadrático médio elevado indica que o UNIFAC não tem exatidão na determinação do ponto de bolha na região ELLV. O contrário é válido para valores baixos de desvio médio quadrático.

Tabela 6: Desvio médio quadrático para solventes parcialmente miscíveis em líquidos iônicos com frações molares do solvente no ELLV

Sistema	rmsd P (kPa)
2. Ciclohexeno (1) + [HMIM][BTI]	11,35
10. Metanol + [BMIM][BF ₄]	1,69
14. Octano (1) + [BMIM][BTI]	1,89
15. Nonano (1) + [BMIM][BTI]	0,65
16. 1-Octeno (1) + [BMIM][BTI]	2,92
17. Hexano (1) + [EMIM][BTI]	112,21
18. Ciclohexano (1) + [EMIM][BTI]	66,82
19. Ciclohexeno (1) + [EMIM][BTI]	33,70
21. Ciclohexano (1) + [BMIM][BTI]	34,97
24. 1-Hexeno (1) + [BMIM][OTF]	26,10
25. 2,2,4-Trimetilpentano (1) + [BMIM][OTF]	44,35
29. 1-Hexeno (1) + [OMIM][OFT]	35,39

Com a finalidade de verificar o comportamento do UNIFAC na predição do ELV para solventes miscíveis, parcialmente miscíveis com frações molares do solvente no ELV e parcialmente miscíveis com frações molares do solvente no ELLV em líquidos iônicos, plotou-se um gráfico de dispersão, pressão calculada versus pressão experimental, de todos os 31 sistemas estudados neste trabalho.

Figura 20: Gráfico da pressão calculada versus pressão experimental dos 31 sistemas



Ao analisar a Figura 20, pode-se concluir que os solventes com miscibilidade total nos líquidos iônicos e os solventes parcialmente miscíveis com os dados experimentais somente na região de ELV apresentam o menor desvio entre a pressão experimental e a pressão calculada pelo método UNIFAC. A reta diagonal representa pressão calculada = pressão experimental, quanto mais próximos os dados estiverem desta reta, melhor é a predição realizada pelo UNIFAC.

Os solventes parcialmente miscíveis com dados experimentais na região do ELLV apresentaram desvios elevados e por isso estão dispersos em relação a reta diagonal.

Isto posto, pode-se afirmar que o UNIFAC é um método preciso para se prever o comportamento dos solventes contendo líquidos iônicos. Este método é eficiente pois é capaz de aferir o comportamento de diversos solventes na região do equilíbrio líquido-vapor para sistemas miscíveis. Para sistemas parcialmente miscíveis a predição do ELLV não é correta.

6. CONCLUSÃO E SUGESTÃO

6.1 CONCLUSÃO

Os dados experimentais como frações molares e pressão no ponto de bolha em meio isotérmico, possibilitou o estudo do método de predição UNIFAC do equilíbrio líquido vapor para Líquidos Iônicos (LIs) onde, por meio da comparação entre a curva da pressão do ponto de bolha do LI pela fração mola dos dados experimentais, realizou-se a adequação do método.

O modelo UNIFAC mostrou-se adequado para representar o equilíbrio líquido-vapor para os sistemas em que os componentes eram totalmente miscíveis. Para os sistemas que apresentavam a miscibilidade parcial, o UNIFAC não foi capaz de prever o comportamento de equilíbrio líquido-líquido-vapor.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Um estudo mais apurado pode ser realizado para verificar a influência da cadeia carbônica na predição do equilíbrio líquido vapor pelo UNIFAC em LI [BMIM][BTI].

Estudar o desempenho do UNIFAC-Dortmund na representação do equilíbrio de fases de sistemas que contenham líquidos iônicos.

7. REFERÊNCIAS

1. ALEVIZOU, E. et al. Prediction of phase equilibrium in mixtures containing ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 184, p. 99-105, 2009.
2. ALLEN, D. T.; SHONNARD, D. **Green engineering**: environmentally conscious design of chemical processes. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice-Hall
3. ALVES, L. C. et al. Exercitando Modelos Unifac Para Predição de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido. **Site Hottopos**, 2009. Disponível em: <<http://www.hottopos.com/regeq9/larissa.htm>>. Acesso em: 1 Junho 2019.
4. BRANDT, A. et al. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **The Royal Society of Chemistry**, London, UK, v. 15, n. 3, p. 550–583, March 2013.
5. BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. **AIChE Journal - American Institute of Chemical Engineers**, Notre Dame, Indiana, EUA, v. 47, n. 11, p. 2384 - 2389, November 2001.
6. CALVAR, N. et al. Study of the behaviour of the azeotropic mixture ethanol–water with imidazolium-based ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, Vigo, Spain, v. 259, n. 1, p. 51-56, October 2007.
7. CASTIER, M.; AMER, M. M. XSEOS: An evolving tool for teaching chemical engineering thermodynamics. **Elsevier - Education for chemical engineers**, Tripoli, Libya, v. 6, p. 62-70, 2011.
8. DHARASKAR, A. et al. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. **Arabian Journal of Chemistry**, [S.l.], v. 9, n. 4, p. 578-587, Julho 2016.

9. DOS SANTOS, G. R. "UM NOVO MODELO UNIFAC PARA A PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO". **Site Repositorio UNICAMP**, Campinas, p. 180, 2005. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/267388/1/Santos_GeormennyRochados_D.pdf>. Acesso em: 28 May 2019.

10. FCTUC, D. D. E. Q. Página do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Portugal. **Site Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos**, 2019. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=197&Itemid=362>. Acesso em: 1 junho 2019.

11. FERNANDES, F. A. N.; PIZZO, S. M.; MORAES JR., D. **TERMODINÂMICA QUÍMICA**. 1ª. ed. [S.l.]: [s.n.], 2016.

12. FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, California, v. 21, n. 6, p. 1086 - 1099, November 1975.

13. GIOVANELLI, D. et al. Determination of ammonia based on the electro-oxidation of hydroquinone in dimethylformamide or in the room temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Talanta**, [S.l.], n. 62, p. 904-911, 2004.

14. GMEHLING, J. FROM UNIFAC TO MODIFIED UNIFAC TO PSRK WITH THE HELP OF DDB. **Elsevier - Fluid Phase Equilibria**, Oldenburg, v. 107, p. 1-29, February 1995.

15. HANDY, S. T. **IONIC LIQUIDS – CLASSES AND PROPERTIES**. 1º. ed. Rijeka: InTechOpen, v. 1, 2011. 360 p.

16. JIQIN, Z. et al. Study on the separation of 1-hexene and trans-3-hexene using ionic liquids. **Elsevier - Fluid Phase Equilibria**, Beijing, China, v. 247, p. 102-106, June 2006.

17. KATO, R.; GMEHLING, J. Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and γ^∞ data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(OI). **Elsevier - J. Chem. Thermodynamics**, Oldenburg, Germany, n. 37, p. 603–619, April 2005.
18. KATO, R.; KRUMMEN, M.; GMEHLING, J. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria and excess enthalpies of binary systems containing ionic liquids and hydrocarbons. **Elsevier - Fluid Phase Equilibria**, Oldenburg, Germany, n. 224, p. 47–54, July 2004.
19. LEI, Z. et al. UNIFAC Model for Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Beijing, China, v. 48, n. 5, p. 2697–2704, December 2009.
20. LEI, Z. et al. Extension of the UNIFAC Model for Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Beijing, China, v. 51, p. 12135–12144, August 2012.
21. LEI, Z. et al. UNIFAC model for ionic liquid - CO₂ systems. **AIChE Journal**, v. 60, p. 716-729, 2014.
22. LENARDÃO, E. J. et al. “GREEN CHEMISTRY” – OS 12 PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE E SUA INSERÇÃO NAS ATIVIDADES DE ENSINO E PESQUISA. **Química Nova**, Santa Maria, RS, Brasil, v. 26, n. 1, p. 123-129, Junho 2003.
23. MOUSAVIAN, S. et al. Prediction of Vapor Liquid Equilibrium for Dilute Solutions of Components in Ionic Liquid by Neural Networks. **World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering**, v. 10, n. 4, p. 405, 2016.

24. NAVARRO, P. et al. Vapor–liquid equilibria of n-heptane + toluene + [emim][DCA] system by headspace gas chromatography. **Elsevier - Fluid Phase Equilibria**, Madrid, Spain, v. 387, p. 209–216, 2015.
25. NEBIG, S.; GMEHLING, J. Measurements of different thermodynamic properties of systems containing ionic liquids and correlation of these properties using modified UNIFAC (Dortmund). **Elsevier - Fluid Phase Equilibria**, Oldenburg, Federal Republic of Germany, v. 294, p. 206–212, February 2010.
26. NEBIG, S.; GMEHLING, J. Prediction of phase equilibria and excess properties for systems with ionic liquids using modified UNIFAC: Typical results and present status of the modified UNIFAC matrix for ionic liquids. **Elsevier - Fluid Phase Equilibria**, Oldenburg, Federal Republic of Germany, n. 302, p. 220–225, September 2011.
27. NEBIG, S.; RAINER, B.; GMEHLING, J. Measurement of vapor–liquid equilibria (VLE) and excess enthalpies (H_e) of binary systems with 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and prediction of these properties and γ^∞ using modified UNIFAC (Dortmund). **Elsevier - Fluid Phase Equilibria**, Oldenburg, Federal Republic of Germany, n. 258, p. 168–178, June 2007.
28. PLECHKOVA, N. ; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Royal Society of Chemistry**, [S.I.], v. 37, p. 123-150, November 2007.
29. POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS**. 5^a. ed. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2004.
30. REVELLI, A.-L.; MUTELET, F.; JAUBERT, J.-N. (Vapor + liquid) equilibria of binary mixtures containing light alcohols and ionic liquids. **Elsevier - J. Chem. Thermodynamics**, Nancy, France, v. 42, p. 177–181, July 2010.

31. RIESER, K.-P. Intermediates. **intermediates.basf**, 2017. Disponível em: <<http://www.intermediates.basf.com/chemicals/ionic-liquids/index>>. Acesso em: 08 Junho 2019.
32. ROLEMBERG, M. P.; KRAHENBÜHL, M. A. **Tese de mestrado: Determinação Experimental de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas de Solventes e Pesticidas**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 118. 1998.
33. SCHILDERMAN, A. M.; RAEISSI, S.; PETERS, C. J. Solubility of carbon dioxide in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Elsevier - Fluid Phase Equilibria**, [S.l.] , v. 260, p. 19-22, 2007.
34. SKJOLD-JORGENSEN, S. et al. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, Dortmund, Germany., v. 18, n. 4^a, p. 714-722, May 1979.
35. SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7th. ed. Boston: McGraw-Hill, 2007.
36. TENGFANG, W. et al. Equation of State for the Vapor-Liquid Equilibria of Binary Systems Containing Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Shanghai, Republic of China, v. 46, n. 12, p. 4323-4329, March 2007.
37. WASSERSCHIED, P. K. W. Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis. **Angew Chem Int Ed Engl.** , Weinheim, Fed. Rep. of Germany, v. 39, n. 21, p. 3772-3789, November 2000.

ANEXO A – Representação dos parâmetros de grupo R_k e Q_k

	main group	subgroup	R_k	Q_k
1	CH ₂	CH ₃	0.9011	0.8480
		CH ₂	0.6744	0.5400
		CH	0.4469	0.2280
		C	0.2195	0.0000
2	CH=CH	CH ₂ =CH	1.3454	1.1760
		CH=CH	1.1167	0.8670
		CH ₂ =C	1.1173	0.9880
		CH=C	0.8886	0.6760
3	ACH	ACH	0.5313	0.4000
		AC	0.3652	0.1200
4	ACCH ₂	ACCH ₃	1.2663	0.9680
		ACCH ₂	1.0396	0.6600
		ACCH	0.8121	0.3480
5	OH	OH	1.0000	1.2000
6	CH ₃ OH	CH ₃ OH	1.4311	1.4320
7	H ₂ O	H ₂ O	0.9200	1.4000
9	CH ₂ CO	CH ₃ CO	1.6724	1.4880
		CH ₂ CO	1.4457	1.1800
11	CCOO	CH ₃ COO	1.9031	1.7280
		CH ₂ COO	1.6764	1.4200
13	CH ₂ O	CH ₃ O	1.1450	1.0880
		CH ₂ O	0.9183	0.7800
		CHO	0.6908	0.4680
		THF	0.9183	1.1000
14	[MIM][BTI]	[MIM][BTI]	8.3145	7.3920
		[IM][BTI]	7.4134	6.5440
15	[MIM][DMP]	[MIM][DMP]	6.2609	4.9960
		[IM][DMP]	5.3598	4.1480
16	[PY][BTI]	[MPY][BTI]	6.7248	5.5793
		[PY][BTI]	5.8237	4.7313
17	[MIM][CH ₃ SO ₄]	[MIM][CH ₃ SO ₄]	3.7481	3.0714
		[IM][CH ₃ SO ₄]	2.8470	2.2234
18	[MIM][CH ₃ OC ₂ H ₄ SO ₄]	[MIM][CH ₃ OC ₂ H ₄ SO ₄]	4.7144	3.8444
		[IM][CH ₃ OC ₂ H ₄ SO ₄]	3.8133	2.9964
19	[PY][C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ SO ₄]	[MPY][C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ SO ₄]	6.6784	5.6699
		[PY][C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ SO ₄]	5.7773	4.8219
20	[MIM][BF ₄]	[MIM][BF ₄]	6.5669	4.0050
		[IM][BF ₄]	5.6658	3.1570
21	[MIM][Cl]	[MIM][Cl]	5.7073	4.9741
		[IM][Cl]	4.8062	4.1261
22	[MIM][CF ₃ SO ₃]	[MIM][CF ₃ SO ₃]	9.5357	5.0500
		[IM][CF ₃ SO ₃]	8.6346	4.2020
23	[MIM][PF ₆]	[MIM][PF ₆]	7.6909	4.6930
		[IM][PF ₆]	6.7898	3.8450
24	[MIM][SCN]	[MIM][SCN]	6.6175	3.4169
		[IM][SCN]	5.7164	2.5689
25	[MPY][BF ₄]	[MPY][BF ₄]	6.8846	4.1040
		[PY][BF ₄]	5.9835	3.2560

Fonte 9: (LEI et al., 2009)

ANEXO B – Parâmetros de interação de grupo ajustados para o método preditivo UNIFAC

<i>a</i>	<i>n</i>	<i>a_{mn}</i>	<i>a_{nm}</i>
1	14	400.89	145.80
2	14	799.84	-61.17
3	14	602.87	-163.26
4	14	593.40	-113.12
5	14	-200.71	506.67
6	14	4.39	301.20
7	14	-60.36	392.88
9	14	-200.52	164.22
13	14	-322.56	869.53
1	15	965.96	180.41
2	15	9364.24	79.37
3	15	1152.16	-47.21
4	15	1150.56	34.26
5	15	9.67	-746.52
7	15	6617.00	-1154.30
9	15	-289.27	745.16
13	15	6618.56	459.26
1	16	327.30	301.96
2	16	-88.94	556.21
3	16	998.04	-131.54
4	16	-139.79	644.47
5	16	14.23	116.91
6	16	4.61	229.11
7	16	32.15	263.20
9	16	-6.48	-117.24
13	16	-188.71	159.94
1	17	575.45	473.80
2	17	341.76	619.61
3	17	172.62	394.65
4	17	270.59	533.21
5	17	13.83	-570.26
6	17	-265.34	-66.51
1	18	2270.95	319.59
2	18	130.41	425.72
3	18	394.05	112.31
4	18	162.43	461.02
9	18	-0.317	154.91
1	19	0.022	333.41
2	19	0.069	108.70
3	19	562.49	-76.63
4	19	-0.053	201.82
9	19	-333.61	712.87
1	20	1108.51	588.74
2	20	431.16	563.42

<i>a</i>	<i>n</i>	<i>a_{mn}</i>	<i>a_{nm}</i>
3	20	1494.39	85.64
4	20	55.96	1834.88
5	20	-13.77	131.24
6	20	-74.10	388.76
7	20	242.88	-408.00
9	20	1322.44	-164.14
11	20	32.09	112.17
1	21	2093.97	1129.01
2	21	476.86	581.65
3	21	418.17	526.13
4	21	4213.32	310.80
1	22	405.39	284.37
2	22	-27.05	420.33
3	22	808.06	-39.56
4	22	-104.48	467.44
5	22	34.90	-305.24
6	22	54.43	-17.30
7	22	40.42	-335.22
13	22	-6.34	-117.44
1	23	692.26	401.54
2	23	148.61	467.80
3	23	1133.18	-25.13
5	23	-8.04	117.31
6	23	155.65	254.95
9	23	1316.40	-343.20
1	24	620.77	445.48
2	24	187.47	386.53
3	24	1141.38	57.74
4	24	84.32	344.73
5	24	32.30	-469.50
6	24	-16.28	-68.29
7	24	21.98	-659.24
1	25	1030.93	613.31
2	25	701.60	842.95
3	25	1262.75	62.65
4	25	446.89	375.31
5	25	3.55	-99.51
6	25	-17.97	212.08
9	25	133.94	-77.58
11	25	192.07	-22.50
13	25	2.20	165.84

Fonte 10: (LEI et al., 2009)

APÊNDICE – A: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor dos 31 sistemas estudados

Tabela 7: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 1

x_1	x_2	P (kPa)
0,103	0,897	18,61
0,191	0,809	36,05
0,264	0,736	49,98
0,323	0,677	61,46
0,373	0,627	71,29
0,475	0,525	91,55
0,565	0,435	108,35
0,643	0,357	122,64
0,712	0,288	134,62
0,772	0,228	144,45
0,819	0,181	151,87
0,855	0,145	157,34
0,882	0,118	161,45
0,903	0,097	164,53
0,903	0,097	164,52
0,903	0,097	164,52
1,000	0,000	179,95

Tabela 8: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 2

x_1	x_2	P (kPa)
0,043	0,957	10,81
0,062	0,938	16,67
0,082	0,918	22,36
0,102	0,898	28,19
0,139	0,861	38,15
0,228	0,772	59,54
0,309	0,691	76,27
0,394	0,606	89,84
0,485	0,515	94,21
0,576	0,424	94,21
0,653	0,347	94,13
0,717	0,283	94,03
0,768	0,232	93,93
0,818	0,182	93,99
0,856	0,144	94,01
0,890	0,110	94,02
0,920	0,080	94,03
0,945	0,055	94,04
0,963	0,037	94,05
0,976	0,024	94,05
0,986	0,014	94,06
0,993	0,007	94,07

x_1	x_2	P (kPa)
0,996	0,004	94,07
0,998	0,002	94,07
0,999	0,001	94,07
0,999	0,001	94,06
1,000	0,000	94,04

Tabela 9: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 3

x_1	x_2	P (kPa)
0,136	0,864	20,72
0,232	0,768	38,03
0,306	0,694	51,92
0,373	0,627	65,10
0,422	0,578	75,05
0,529	0,471	96,18
0,613	0,387	112,05
0,685	0,315	125,68
0,749	0,251	137,10
0,803	0,197	146,63
0,847	0,153	154,18
0,860	0,140	155,85
0,860	0,140	155,84
0,860	0,140	155,84
0,879	0,121	159,48
0,887	0,113	160,36
0,902	0,098	163,43
0,912	0,088	164,46
0,920	0,080	166,42
0,920	0,080	166,41
0,934	0,066	168,13
0,952	0,048	171,27
0,967	0,033	173,85
0,978	0,022	175,78
0,986	0,014	177,07
0,992	0,008	178,15
0,996	0,004	179,10
0,998	0,002	179,50
0,999	0,001	179,79
1,000	0,000	179,93

Tabela 10: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 4

x_1	x_2	P (kPa)
0,062	0,938	9,01
0,118	0,882	16,55
0,168	0,832	23,12
0,214	0,786	29,23
0,260	0,740	34,96
0,375	0,625	48,83
0,476	0,524	60,49
0,568	0,432	70,33
0,650	0,350	78,62
0,725	0,275	85,67
0,784	0,216	90,87
0,810	0,190	93,34
0,828	0,172	94,54
0,845	0,155	96,15
0,860	0,140	97,19
0,878	0,122	98,68
0,885	0,115	99,21
0,908	0,092	100,89
0,933	0,067	102,76
0,954	0,046	104,26
0,969	0,031	105,38
0,980	0,020	106,21
0,988	0,012	106,86
0,994	0,006	107,35
0,996	0,004	107,58
0,998	0,002	107,72
0,999	0,001	107,81
1,000	0,000	107,91

Tabela 11: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 5

x_1	x_2	P (kPa)
0,033	0,967	5,30
0,097	0,903	14,54
0,153	0,847	22,72
0,203	0,797	29,72
0,244	0,756	35,42
0,311	0,689	44,41
0,406	0,594	56,24
0,495	0,505	66,30
0,577	0,423	74,83
0,654	0,346	81,84
0,719	0,281	87,19

x_1	x_2	P (kPa)
0,771	0,229	91,03
0,813	0,187	93,88
0,841	0,159	96,53
0,856	0,144	97,43
0,860	0,140	96,88
0,860	0,140	96,87
0,873	0,127	98,50
0,902	0,098	101,07
0,930	0,070	102,78
0,952	0,048	104,19
0,968	0,032	105,28
0,980	0,020	106,14
0,990	0,010	107,00
0,997	0,003	107,61
0,998	0,002	107,74
0,999	0,001	107,80
1,000	0,000	107,92

Tabela 12: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 6

x_1	x_2	P (kPa)
0,015	0,985	9,40
0,034	0,966	19,96
0,051	0,949	30,07
0,070	0,930	40,38
0,089	0,911	50,66
0,160	0,841	86,09
0,226	0,774	114,40
0,305	0,695	139,80

Tabela 13: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 7

x_1	x_2	P (kPa)
0,025	0,976	1,82
0,034	0,966	2,54
0,041	0,959	3,08
0,053	0,947	4,01
0,066	0,934	4,95
0,077	0,923	5,86
0,090	0,910	6,80
0,101	0,899	7,67
0,117	0,883	8,90
0,162	0,838	12,47
0,221	0,779	17,24
0,315	0,685	24,99

x₁	x₂	P (kPa)
0,449	0,552	36,03
0,631	0,369	49,56

Tabela 14: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 8

x₁	x₂	P (kPa)
0,102	0,898	12,18
0,171	0,829	20,02
0,212	0,788	24,66
0,297	0,703	33,32
0,400	0,600	43,08

Tabela 15: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 9

x₁	x₂	P (kPa)
0,002	0,998	0,69
0,005	0,995	1,60
0,008	0,992	2,80
0,013	0,987	4,24
0,019	0,981	5,92
0,021	0,979	6,65
0,026	0,974	7,76
0,035	0,965	10,14
0,042	0,958	11,78
0,050	0,950	13,34
0,057	0,943	14,54
0,059	0,941	15,02
0,067	0,933	16,65
0,078	0,922	19,09
0,084	0,916	20,23
0,090	0,910	21,17
0,093	0,907	21,77
0,104	0,897	23,66
0,126	0,874	26,77
0,155	0,845	28,02
0,220	0,780	28,14
0,318	0,682	28,91

Tabela 16: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 10

x₁	x₂	P (kPa)
0,093	0,907	1,50
0,196	0,804	3,40
0,308	0,692	5,44
0,408	0,592	7,10

0,504	0,496	8,51
0,604	0,396	9,80
0,701	0,299	10,80
0,799	0,201	11,63
0,901	0,099	12,26
1,000	0,000	12,99

Tabela 17: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 11

x_1	x_2	P (kPa)
0,004	0,996	2,14
0,009	0,991	4,08
0,017	0,983	7,56
0,026	0,975	10,73
0,034	0,966	13,79
0,041	0,959	16,22
0,050	0,950	19,30
0,060	0,940	22,61
0,067	0,933	24,44
0,075	0,925	25,47
0,081	0,919	25,93
0,113	0,887	26,11
0,134	0,866	26,20
0,154	0,846	26,29

Tabela 18: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 12

x_1	x_2	P (kPa)
0,099	0,901	1,37
0,208	0,792	2,60
0,300	0,700	3,50
0,397	0,603	4,31
0,504	0,496	4,95
0,597	0,403	5,21
0,701	0,299	5,42
0,801	0,199	5,55
0,901	0,099	5,69

Tabela 19: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 13

x_1	x_2	P (kPa)
0,011	0,989	9,56
0,024	0,976	20,22
0,044	0,956	35,92
0,058	0,942	46,98
0,084	0,916	66,92

x_1	x_2	P (kPa)
0,138	0,862	102,60
0,194	0,806	133,00

Tabela 20: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 14

x_1	x_2	P (kPa)
0,007	0,994	3,15
0,013	0,987	6,07
0,019	0,981	8,61
0,032	0,968	13,53
0,050	0,950	19,79
1,000	0,000	23,16

Tabela 21: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 15

x_1	x_2	P (kPa)
0,005	0,995	1,46
0,010	0,990	2,73
0,015	0,986	3,96
0,026	0,974	6,74
1,000	0,000	9,65

Tabela 22: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 16

x_1	x_2	P (kPa)
0,011	0,989	4,74
0,019	0,981	7,94
0,027	0,973	11,54
0,042	0,958	17,07
0,064	0,937	24,72
0,094	0,906	33,87
1,000	0,000	38,51

Tabela 23: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 17

x_1	x_2	P (kPa)
0,008	0,992	18,68
0,016	0,985	35,79
0,022	0,978	50,62
0,028	0,972	64,74
0,035	0,965	79,11
0,041	0,959	91,86
0,047	0,953	104,59
0,060	0,940	129,83
0,080	0,920	141,99

x_1	x_2	P (kPa)
0,105	0,895	142,17
0,138	0,862	142,22
0,176	0,824	142,31
0,220	0,780	142,32
0,268	0,732	142,30
0,323	0,677	142,29
0,378	0,622	142,34
0,439	0,561	142,36
0,501	0,499	142,36
0,562	0,438	142,38
0,617	0,383	142,25
0,617	0,383	142,37
0,671	0,329	142,38
0,684	0,316	142,26
0,721	0,279	142,37
0,757	0,243	142,27
0,765	0,235	142,38
0,820	0,180	142,27
0,872	0,128	142,28
0,917	0,083	142,30
0,944	0,056	142,30
0,960	0,040	142,31
0,973	0,027	142,32
0,981	0,019	142,32
0,988	0,012	142,32
0,993	0,007	142,32
0,996	0,004	142,32
0,997	0,003	142,31
0,999	0,001	142,31
0,999	0,001	142,30
1,000	0,000	142,30

Tabela 24: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 18

x_1	x_2	P (kPa)
0,007	0,993	7,52
0,014	0,986	14,40
0,021	0,979	20,78
0,027	0,973	26,88
0,034	0,966	33,42
0,041	0,959	39,90
0,048	0,953	45,85
0,054	0,946	51,69
0,070	0,930	64,98
0,096	0,904	84,53

x₁	x₂	P (kPa)
0,122	0,878	97,20
0,161	0,839	99,22
0,207	0,793	99,37
0,265	0,735	99,38
0,328	0,673	99,38
0,388	0,613	99,37
0,457	0,543	99,35
0,519	0,481	99,33
0,576	0,424	99,32
0,627	0,374	99,31
0,675	0,325	99,29
0,718	0,282	99,28
0,763	0,237	99,26

Tabela 25: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 19

x₁	x₂	P (kPa)
0,008	0,992	4,64
0,016	0,984	9,20
0,024	0,977	13,44
0,031	0,969	17,52
0,039	0,961	21,89
0,047	0,953	26,24
0,056	0,944	30,51
0,079	0,921	42,19
0,104	0,896	54,56
0,136	0,864	69,23
0,170	0,830	83,36
0,212	0,788	92,56
0,261	0,739	92,69
0,314	0,686	92,70
0,374	0,626	92,70
0,434	0,567	92,70
0,497	0,503	92,70
0,560	0,440	92,71
0,620	0,381	92,71
0,672	0,328	92,71
0,676	0,324	92,66
0,722	0,278	92,71
0,738	0,262	92,66
0,767	0,233	92,71
0,802	0,198	92,66
0,806	0,194	92,72
0,856	0,145	92,67
0,899	0,101	92,67

x₁	x₂	P (kPa)
0,935	0,065	92,68
0,956	0,044	92,68
0,969	0,031	92,69
0,979	0,021	92,69
0,986	0,014	92,68
0,991	0,009	92,68
0,995	0,005	92,68
0,997	0,003	92,68
0,998	0,002	92,67
0,999	0,001	92,66
1,000	0,000	92,66
1.000	0.000	92,65

Tabela 26: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 20

x₁	x₂	P (kPa)
0,010	0,990	1,47
0,023	0,977	3,07
0,034	0,966	4,45
0,045	0,955	5,79
0,055	0,945	7,12
0,088	0,912	11,04
0,124	0,876	15,62
0,168	0,832	21,36
0,217	0,783	27,63
0,270	0,731	34,66
0,325	0,675	42,21
0,381	0,619	50,03
0,441	0,559	58,63
0,499	0,501	67,09
0,558	0,442	75,80
0,615	0,385	84,20
0,667	0,333	91,34
0,704	0,296	95,80
0,713	0,287	96,82
0,756	0,244	100,71
0,762	0,238	100,96
0,796	0,204	101,05
0,822	0,178	100,99
0,830	0,170	101,05
0,871	0,129	101,00
0,910	0,090	100,99
0,943	0,057	101,00
0,961	0,039	100,99
0,973	0,027	101,00

x₁	x₂	P (kPa)
0,982	0,019	101,00
0,988	0,013	100,99
0,992	0,008	100,99
0,995	0,005	100,99
0,997	0,003	100,99
0,998	0,002	100,99
0,999	0,001	100,99
1,000	0,000	100,98
1.000	0.000	100,98

Tabela 27: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 21

x₁	x₂	P (kPa)
0,007	0,993	9,87
0,014	0,986	18,44
0,022	0,978	28,98
0,029	0,972	38,10
0,036	0,964	48,01
0,043	0,957	55,79
0,048	0,952	62,78
0,062	0,938	78,41
0,080	0,921	95,50
0,103	0,897	99,11
0,133	0,867	99,27
0,175	0,825	99,32
0,233	0,767	99,27
0,318	0,682	99,27
0,398	0,602	99,26
0,481	0,519	99,26
0,566	0,434	99,25
0,644	0,356	99,08
0,646	0,354	99,24
0,718	0,282	99,22
0,727	0,273	99,09
0,806	0,195	99,12
0,875	0,125	99,16
0,925	0,075	99,18
0,958	0,042	99,19
0,978	0,022	99,19
0,990	0,010	99,18
0,996	0,004	99,17
0,998	0,002	99,15
1,000	0,000	99,13
1,000	0,000	99,10

Tabela 28: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 22

x₁	x₂	P (kPa)
0,009	0,991	1,36
0,017	0,983	2,58
0,027	0,973	3,87
0,036	0,964	5,23
0,046	0,954	6,56
0,075	0,925	10,74
0,110	0,890	15,68
0,152	0,848	21,53
0,198	0,802	28,08
0,248	0,752	35,26
0,300	0,700	42,61
0,354	0,646	50,32
0,413	0,587	58,97
0,470	0,530	67,24
0,525	0,475	75,30
0,575	0,425	82,65
0,622	0,378	89,15
0,665	0,335	94,68
0,704	0,296	98,98
0,738	0,262	101,13
0,769	0,231	101,15
0,770	0,230	101,07
0,829	0,171	101,09
0,876	0,124	101,08
0,911	0,089	101,09
0,938	0,062	101,08
0,957	0,043	101,11
0,971	0,029	101,11
0,980	0,020	101,11
0,988	0,012	101,11
0,993	0,007	101,11
0,996	0,004	101,10
0,998	0,002	101,10
0,999	0,001	101,09
1,000	0,000	101,10

Tabela 29: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 23

x₁	x₂	P (kPa)
0,004	0,996	15,79
0,008	0,992	32,19
0,013	0,987	55,99
0,019	0,981	79,76

x₁	x₂	P (kPa)
0,031	0,969	117,70
0,047	0,953	165,70

Tabela 30: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 24

x₁	x₂	P (kPa)
0,009	0,991	22,54
0,017	0,983	41,27
0,025	0,975	59,44
0,031	0,969	72,19
0,038	0,962	89,35
0,045	0,955	102,90
0,052	0,948	118,00
0,060	0,940	134,70
0,069	0,931	150,70
0,085	0,915	180,90

Tabela 31: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 25

x₁	x₂	P (kPa)
0,005	0,995	11,86
0,010	0,990	22,61
0,014	0,986	31,84
0,018	0,982	41,89
0,031	0,969	65,21

Tabela 32: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 26

x₁	x₂	P (kPa)
0,005	0,995	2,60
0,010	0,990	5,65
0,015	0,985	8,28
0,024	0,976	12,39
0,039	0,961	16,34

Tabela 33: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 27

x₁	x₂	P (kPa)
0,004	0,996	2,00
0,008	0,992	3,92
0,012	0,988	5,42
0,022	0,978	6,20

Tabela 34: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 28

x₁	x₂	P (kPa)
0,003	0,997	1,13
0,008	0,992	2,81
0,011	0,989	3,71
0,014	0,986	4,61
0,017	0,983	5,43
0,021	0,979	6,15
0,027	0,973	6,99

Tabela 35: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 29

x₁	x₂	P (kPa)
0,017	0,983	16,19
0,034	0,966	32,08
0,052	0,948	48,14
0,068	0,932	61,56
0,083	0,917	73,69
0,099	0,901	85,15
0,115	0,885	97,75
0,131	0,869	109,00
0,146	0,854	119,80
0,175	0,825	138,40
0,222	0,778	165,60
0,296	0,704	198,80

Tabela 36: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor sistema 30

x₁	x₂	P (kPa)
0,006	0,994	1,67
0,018	0,982	4,40
0,029	0,971	7,10
0,038	0,962	8,96
0,045	0,955	10,60
0,053	0,947	12,22
0,064	0,936	14,40
0,071	0,929	15,73
0,085	0,915	18,41
0,112	0,888	23,09
0,162	0,838	30,24

Tabela 37: Dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor do sistema 31

x₁	x₂	P (kPa)
0,005	0,995	0,78
0,010	0,990	1,58
0,014	0,986	2,21
0,019	0,981	2,89
0,023	0,977	3,48
0,028	0,972	4,09
0,037	0,963	5,25
0,046	0,954	6,31
0,059	0,941	7,76
0,081	0,919	9,93
0,125	0,875	13,45